

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marcel MATHIEU**

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — Étude de deux réactions topochimiques : La nitration de la cellulose ; La gélatinisation des nitrocelluloses.

2<sup>e</sup> THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

---

Soutenues le 15 JANV 1936, devant la Commission d'examen

---

*Président* : M. G. URBAIN.

*Examineurs* : { M. C. MAUGUIN.  
M. E. BLOCH.

---

PARIS

HERMANN & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

---

1936



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marcel MATHIEU**

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — Étude de deux réactions topochimiques : La nitration de la cellulose ; La gélatinisation des nitrocelluloses.

2<sup>e</sup> THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

---

Soutenues le

1936, devant la Commission d'examen

---

*Président* : M. G. URBAIN.

*Examineurs* : { M. C. MAUGUIN.  
                  { M. E. BLOCH.

---

PARIS

HERMANN & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

---

1936

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire* . . . M. MOLLIARD.

*Doyen* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

|                        |                  |                 |           |
|------------------------|------------------|-----------------|-----------|
| Professeurs honoraires | H. LE CHATELIER. | LÉON BRILLOUIN. | AUGER.    |
|                        | H. LEBESGUE.     | GOURSAT.        | BLAISE.   |
|                        | A. FERNBACH.     | WALLERANT.      | DANGEARD. |
|                        | A. LEDUC.        | GUILLET.        | JANET.    |
|                        | EMILE PICARD.    | PÉCHARD.        | LESPIGAU. |
|                        | Rémy PERRIER.    | FREUNDLER.      | MARCHIS.  |
|                        |                  |                 | MOUTON.   |

## PROFESSEURS

|                   |   |                                                       |                              |   |                                                   |
|-------------------|---|-------------------------------------------------------|------------------------------|---|---------------------------------------------------|
| G. BERTRAND . . . | T | Chimie biologique.                                    | A. DUFOUR . . .              | T | Physique (P. C. B.).                              |
| M. CAULLERY . . . | T | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             | L. DUNOYER . . .             |   | Optique appliquée.                                |
| G. URBAIN . . .   | T | Chimie générale.                                      | A. GUILLIERMOND              | T | Botanique (P. C. B.)                              |
| Emile BOREL . . . | T | Calcul des probabilités et Physique mathém.           | M. JAVILLIER . .             |   | Chimie biologique.                                |
| Jean PERRIN . . . | T | Chimie physique.                                      | L. JOLEAUD . . .             |   | Paléontologie.                                    |
| H. ABRAHAM . . .  | T | Physique.                                             | ROBERT-LÉVY . .              |   | Zoologie.                                         |
| E. CARTAN . . .   | T | Géométrie supérieure.                                 | E. PICARD . . .              |   | Zoologie (Evolution des êtres organisés).         |
| M. MOLLIARD . . . | T | Physiologie végétale.                                 | Henri VILLAT . .             |   | Mécanique des fluides et applications.            |
| L. LAPICQUE . . . | T | Physiologie générale.                                 | Ch. JACOB . . .              | T | Géologie.                                         |
| E. VESSIOT . . .  | T | Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | P. PASCAL . . .              |   | Chimie minérale.                                  |
| A. COTTON . . .   | T | Recherches Physiques.                                 | M. FRÉCHET . . .             | T | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. |
| J. DRACH . . .    | T | Analyse supérieure et algèbre supérieure.             | E. ESCLANGON . .             | T | Astronomie.                                       |
| Charles FABRY . . | T | Enseignement de Physique                              | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS | T | Chimie organique.                                 |
| Charles PÉREZ . . | T | Zoologie.                                             | H. BÉGHIN . . .              | T | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Léon BERTRAND .   | T | Géologie structurale et géologie appliquée.           | FOCH . . .                   |   | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| P. PORTIER . . .  | T | Physiologie comparée.                                 | PAUTHENIER . . .             |   | Physique (P. C. B.).                              |
| E. RABAUD . . .   | T | Biologie expérimentale.                               | De BROGLIE . . .             | T | Théories physiques.                               |
| M. GUICHARD . . . |   | Chimie minérale.                                      | CHRÉTIEN . . .               |   | Optique appliquée.                                |
| Paul MONTEL . . . | T | Théorie des fonctions et théorie des transformations. | P. JOB . . .                 |   | Chimie générale.                                  |
| P. WINTREBERT .   | T | Anatomie et histologie comparées.                     | LABROUSTE . . .              |   | Physique du Globe.                                |
| L. BLARINGHEM .   | T | Botanique.                                            | PRENANT . . .                |   | Zoologie.                                         |
| O. DUBOSCQ . . .  | T | Biologie maritime.                                    | VILLEY . . .                 |   | Mécanique physique et expérimentale.              |
| G. JULIA . . .    | T | Application de l'analyse à la Géométrie.              | BOHN . . .                   |   | Zoologie (P. C. B.).                              |
| C. MAUGUIN . . .  | T | Minéralogie.                                          | COMBES . . .                 |   | Botanique.                                        |
| A. MICHEL-LÉVY    |   | Pétrographie.                                         | GARNIER . . .                |   | Calcul différentiel.                              |
| H. BÉNARD . . .   | T | Mécanique expérimentale des fluides.                  | PÉRÈS . . .                  |   | Mécanique des fluides.                            |
| A. DENJOY . . .   | T | Calcul différentiel et calcul intégral.               | HACKSPILL . . .              |   | Chimie (P. C. B.).                                |
| L. LUTAUD . . .   | T | Géographie physique et géologie dynamique.            | LAUGIER . . .                |   | Physiologie générale.                             |
| Eugène BLOCH . .  | T | Physique théorique et physique céleste.               | TOUSSAINT . . .              |   | Technique Aéronautique.                           |
| G. BRUHAT . . .   |   | Physique.                                             | M. CURIE . . .               |   | Physique (P. C. B.).                              |
| E. DARMOIS . . .  |   | Physique.                                             | G. RIBAUD . . .              | T | Hautes températures.                              |
| A. DEBIERNE . . . | T | Radioactivité.                                        | CHAZY . . .                  | T | Mécanique rationnelle.                            |
|                   |   |                                                       | GAULT . . .                  |   | Chimie (P. C. B.).                                |
|                   |   |                                                       | CROZE . . .                  |   | Physique.                                         |
|                   |   |                                                       | DUPONT . . .                 | T | Théories chimiques.                               |
|                   |   |                                                       | LANQUINE . . .               |   | Géologie.                                         |
|                   |   |                                                       | VALIRON . . .                |   | Mathématiques générales                           |

*Secrétaire* . . . . . A. PACAUD.

*Secrétaire honoraire* . . . D. TOMBECK.

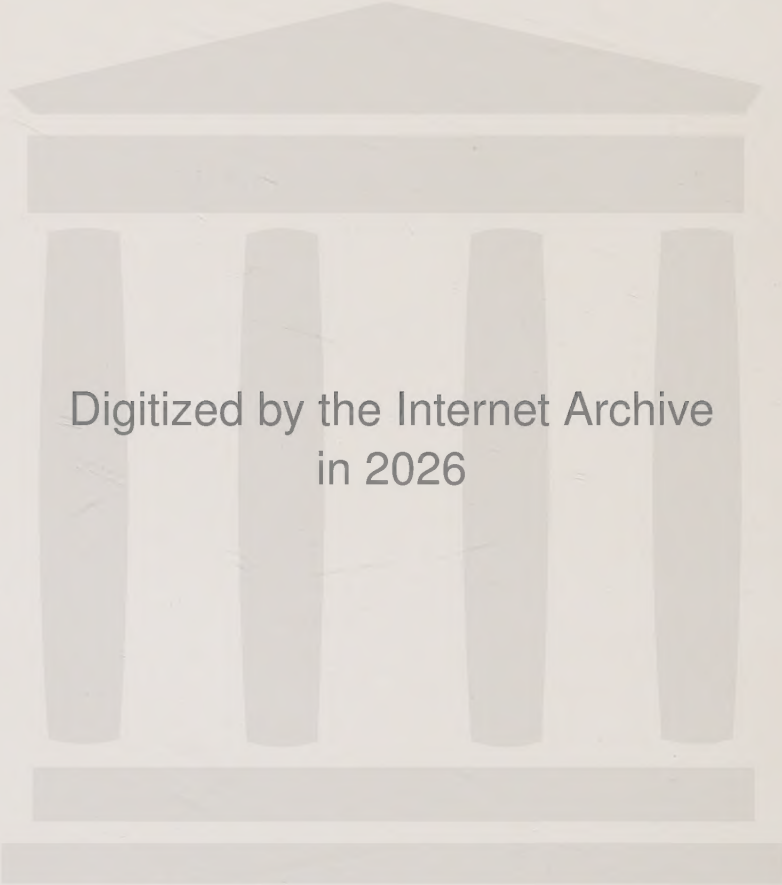


A M. LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage respectueux et reconnaissant.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive  
in 2026



## INTRODUCTION

---



ES composés formés par la polymérisation de groupes moléculaires simples se présentent avec des caractères qu'il a été souvent très difficile de faire entrer dans les cadres habituels de la chimie ou de la physico-chimie.

Nous avons rappelé les traits essentiels de ces caractères. Nous avons, en particulier, décrit les modes de réaction des corps fortement polymérisés. Nous avons ainsi été amenés à la définition d'une réaction « topochimique ».

La principale partie de notre travail est constituée par l'étude aussi détaillée que possible de deux réactions topochimiques particulières : la nitration de la cellulose ; l'action de l'acétone sur la nitrocellulose. Favorisés par une certaine chance, nous avons ainsi pu préciser le caractère « topochimique » d'une réaction à l'aide de ces deux exemples.

L'étude particulière d'une réaction de la cellulose nous a conduit :

- 1<sup>o</sup> à proposer une structure approchée des nitrocelluloses ;
- 2<sup>o</sup> à définir un phénomène de gélatinisation ;
- 3<sup>o</sup> à définir également ce qu'on peut appeler la dispersion des molécules en solution ; on a ainsi pu préciser le sens que peuvent avoir les mesures physiques de poids moléculaire sur des dérivés cellulosiques.

Enfin, notre travail doit montrer l'intérêt qu'il peut y avoir à suivre systématiquement la marche de réactions chimiques et de modifications d'état physique, à l'aide d'examen de structure par les rayons X. Cet intérêt est très grand lorsque, comme dans les cas qui ont fixé notre attention, les réactions se passent entièrement dans l'état solide.



# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                                                                                                                                          | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| PREMIÈRE PARTIE                                                                                                                                                                                                          |       |
| Caractères généraux des composés provenant<br>de la polymérisation de molécules simples.<br>Les réactions « topochimiques ».                                                                                             |       |
| CHAPITRE I. — <i>Comment se présentent ces composés du point de vue chimique ?</i> .....                                                                                                                                 | 7     |
| CHAPITRE II. — <i>Les méthodes physiques et les méthodes de la chimie analytique ne permettant pas la mesure du poids moléculaire des chaînes ou complexes moléculaires, qu'a-t-on pu vérifier de leur structure ?..</i> | 32    |
| CHAPITRE III. — <i>Comment se présentent les réactions des corps fortement polymérisés ?</i> .....                                                                                                                       | 45    |
| RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE .....                                                                                                                                                                                       | 54    |
| SECONDE PARTIE                                                                                                                                                                                                           |       |
| Structure des nitrocelluloses.                                                                                                                                                                                           |       |
| CHAPITRE I. — <i>Remarques sur la structure de la cellulose et de ses dérivés.</i>                                                                                                                                       | 55    |
| a) Discussion de la structure de la cellulose .....                                                                                                                                                                      | 55    |
| b) L'arrangement des chaînes moléculaires dans la maille d'é-<br>près ASTBURY. Discussion. ....                                                                                                                          | 66    |
| CHAPITRE II. — <i>Sur les variations de structure des nitrocelluloses en fonction du taux d'azote. Structure des dinitrocelluloses</i> .....                                                                             | 72    |
| a) Préliminaires .....                                                                                                                                                                                                   | 72    |
| b) Préparation d'une ramie bien cristallisée. Nitration de<br>cette ramie .....                                                                                                                                          | 74    |
| c) Description générale des diagrammes .....                                                                                                                                                                             | 79    |
| d) Identification des taches équatoriales .....                                                                                                                                                                          | 81    |
| e) Interprétation des taches dans la région normale à l'équa-<br>teur.....                                                                                                                                               | 88    |
| CHAPITRE III. — <i>Structure de la trinitrocellulose</i> .....                                                                                                                                                           | 93    |
| a) Période le long de l'axe de fibre .....                                                                                                                                                                               | 93    |
| b) Taches équatoriales .....                                                                                                                                                                                             | 94    |
| c) Equidistances des plans des anneaux de glucose .....                                                                                                                                                                  | 94    |
| d) Définition de la maille du réseau de translation .....                                                                                                                                                                | 96    |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| e) Plissement des chaînes .....                           | 97  |
| f) Identification des taches du diagramme .....           | 99  |
| g) Remarques diverses .....                               | 102 |
| h) Passage des dinitrocelluloses au dérivé trinitré ..... | 103 |
| i) La stabilisation .....                                 | 105 |
| CHAPITRE IV. — <i>Examen des cotons nitrés</i> .....      | 111 |

### TROISIÈME PARTIE

#### La gélatinisation et la dispersion de la nitrocellulose.

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE V. — <i>Action de l'acétone sur les nitrocelluloses</i> .....                                               | 117 |
| a) Préliminaires .....                                                                                               | 117 |
| b) Etat de la question .....                                                                                         | 118 |
| c) Nouvelles recherches .....                                                                                        | 120 |
| d) Etude thermodynamique .....                                                                                       | 120 |
| e) Etude roentgénographique .....                                                                                    | 125 |
| f) Résultats .....                                                                                                   | 127 |
| g) Remarques diverses .....                                                                                          | 135 |
| CHAPITRE VI. — <i>Le phénomène de gélatinisation</i> .....                                                           | 142 |
| CHAPITRE VII. — <i>Structure des films de nitrocellulose. Dispersion des chaînes moléculaires par solution</i> ..... | 150 |
| REMARQUES AU SUJET DES CHAPITRES II A VII .....                                                                      | 166 |
| CHAPITRE VIII. — <i>Précautions à prendre dans la mesure du poids moléculaire des dérivés cellulosiques</i> .....    | 171 |
| CONCLUSIONS GÉNÉRALES .....                                                                                          | 181 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                                                                                  | 188 |



## PREMIÈRE PARTIE

# CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES COMPOSÉS PROVENANT DE LA POLYMÉRISATION DE MOLÉCULES SIMPLES. LES RÉACTIONS " TOPOCHIMIQUES ".

---

### CHAPITRE I

#### Comment se présentent ces composés du point de vue chimique ?

---

#### Dérivés aliphatiques.

La chimie des dérivés aliphatiques a depuis longtemps permis de concevoir des molécules formées par l'enchaînement de groupes identiques. On s'est habitué à considérer les dérivés de la série grasse comme des chaînes de groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$ . Sur ces groupes on peut remplacer les atomes d'hydrogène par d'autres atomes, ou même par des groupes plus ou moins compliqués. Un cas particulièrement simple est celui où la chaîne de  $\text{—CH}_2\text{—}$  est linéaire. Du point de vue qui nous intéresse, c'est à ce cas que nous attacherons le plus d'attention.

La chaîne moléculaire type est celle des paraffines normales :



Sont directement apparentés aux paraffines normales les acides gras, les alcools primaires, et tous les dérivés qui résultent de la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe actif dans le groupe  $\text{—CH}_3$  terminal.

On sait que l'on peut, à volonté, ajouter un groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  à

une chaîne déjà existante ; il suffit, pour cela, de substituer à un atome d'hydrogène du groupe  $\text{—CH}_3$  terminal, un nouveau groupe  $\text{—CH}_3$ , par la réaction de FRIEDEL et KRAFT. Par cette réaction, on peut faire de proche en proche, à partir du méthane, ou de l'éthane, la synthèse de toutes les paraffines et de leurs dérivés à chaîne normale.

On peut ne pas se borner aux composés à chaîne linéaire ; par le même processus de FRIEDEL et KRAFT, on peut substituer un atome d'hydrogène d'un groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  intermédiaire, par un groupe  $\text{—CH}_3$ , ou même par une chaîne  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \dots \text{—CH}_3$ . On greffe ainsi, sur une chaîne principale, ce qu'on appelle une « chaîne latérale ». On peut ainsi faire toute la famille des paraffines. Et tous les corps de la chimie organique aliphatique sont considérés comme le résultat de substitution dans une paraffine, d'un groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  ou d'un  $\text{—CH}_3$  terminal, par un groupe actif.

On peut alors considérer le groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  comme *l'élément constitutif* de toutes les molécules organiques aliphatiques ; et toutes les réactions de substitution que l'on peut faire sur de telles molécules peuvent être considérées comme des réactions *caractéristiques de ce groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$ , élément constitutif des molécules*.

Dans le cas de la chimie des dérivés aliphatiques, on a la chance de pouvoir faire les synthèses que l'on veut : on peut, par synthèse, faire des molécules aussi compliquées qu'on le peut imaginer et cela à l'aide de réactions types en nombre relativement restreint : En d'autres termes, dans un enchaînement moléculaire de groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$ , aussi compliqué ou ramifié soit-il, on peut choisir tel groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  que l'on veut et obtenir une molécule dérivant de la première par la substitution d'un atome d'hydrogène dans ce groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$  choisi.

Un autre avantage des molécules aliphatiques, c'est que, même construites de longues chaînes, elles ne sont pas extrêmement longues (30 à 40 groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$  au plus) ; elles sont très résistantes, c'est-à-dire qu'elles ne se rompent que sous l'effet de réactions violentes (oxydation énergique par exemple). D'autre part ces molécules sont faciles à isoler, soit à l'état de vapeur, soit en solutions diluées. On peut donc, sans aucune difficulté, *déterminer les caractères de la molécule tout entière d'un corps quelconque*. En particulier, on peut faire facilement des mesures de poids moléculaires.

laire par les méthodes habituelles (cryoscopie, ébullioscopie, détermination de tensions de vapeur).

Ces déterminations de poids moléculaire n'ont évidemment de sens qu'avec *des corps purs*. Seule la synthèse a permis d'obtenir des corps purs sur lesquels on pouvait faire, avec quelque soin, des déterminations de poids moléculaire. La nature ne nous offre, au contraire, que des mélanges de termes voisins d'une même série. A partir de tels mélanges, il est très difficile d'isoler des espèces définies par les méthodes physiques de fractionnement : distillation, cristallisation, précipitation fractionnées.

Aussi malgré la possibilité de saisir sur les molécules organiques des caractères « moléculaires », c'est surtout le développement des méthodes de synthèse qui a permis de bâtir avec tant de sécurité cet édifice qu'est la chimie organique. Si comme matières premières, on n'avait eu que les mélanges difficilement séparables en corps purs, que l'on trouve dans la nature, et si comme seules méthodes de travail, on n'avait eu que des méthodes d'analyse, on n'aurait jamais pu préciser la structure intime des enchainements des groupes  $-CH_2-$  et *toute la chimie des dérivés aliphatiques serait restée essentiellement une chimie du groupe  $-CH_2-$* .

### Les polyoxyméthylènes.

Très curieuse est l'étude des polyoxyméthylènes. Les caractères de ces composés constituent une transition entre ceux des paraffines et ceux des polysaccharides que nous examinerons dans le paragraphe suivant.

Du point de vue chimique, les polyoxyméthylènes sont des polymères de la formaldéhyde. La formaldéhyde,  $H-CH=O$ , est un gaz à la température ordinaire ; son point de liquéfaction est à  $-21^\circ$ . Il faut refroidir jusqu'à  $-92^\circ$  pour obtenir des cristaux du monomère. La formaldéhyde se polymérise très facilement pour donner des composés de la forme  $(CH_2O)_n$ . Le trimère est cristallin et fond à  $63-64^\circ$ . Le tétraoxyméthylène fond à  $112^\circ$ . Quant aux polymères supérieurs connus sous le nom de « polyoxyméthylènes » ils avaient été divisés en formes  $\alpha \beta \gamma \delta$ . Dans un mémoire de STAUDINGER, JOHNER, SIGNER, MIE et HENGSTENBERG [1] se trouvent réunis les résultats des études faites sur ces diverses varié-

tés. On peut admettre que tous les polyoxyméthylènes ont pour formule générale :



soit encore :



L'unité de structure d'une telle chaîne est le groupe  $-(CH_2O)-$ .

Les trois premières variétés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  seraient formées de molécules ayant cette forme en longue chaîne normale. La variété  $\delta$  se caractériserait par un autre mode d'enchaînement des unités de structures. Les variétés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  se distinguent les unes des autres par la nature des groupes terminaux  $-R_1$  et  $-R_2$ .

$R_1$  et  $R_2$  sont des atomes d'hydrogène dans les composés  $\alpha$ .

Ceux-ci s'écrivent alors :



La valeur de  $x$  peut être de l'ordre de 70 à 80.

Les composés  $\beta$  sont des monoéthers sulfuriques :



Ces mono-éthers sont assez mal connus.

Le diméthyléther correspond à la variété  $\gamma$ .



Dans ce cas,  $x$  varie de quelques unités, 6, à une valeur qui est de l'ordre de 50.

Les longues chaînes de polyoxyméthylène  $\alpha$  se scindent par action de l'anhydride acétique; on fait ainsi des diacétates dont le nombre de groupes  $-CH_2O-$  varie de 1 à 20 et plus. Les polymères  $\gamma$  s'obtiennent de même par action, sur la forme  $\alpha$ , de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique.

Il est évident que les propriétés chimiques de ces dérivés différents  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  dépendent de la fonction du groupe terminal. De ce point de vue les chaînes moléculaires des polyoxyméthylènes se comportent exactement comme les dérivés des paraffines normales.

STAUDINGER et ses collaborateurs ont pu étudier assez complètement les diacétates et les diméthyléthers, dont le degré de polymérisation était relativement faible. La raison principale pour laquelle

on a pu connaître ces dérivés mieux que les autres est qu'ils *sont séparables* par fractionnement en espèces chimiques définies. Les mélanges d'acétates ou de diméthyléthers, obtenus par le traitement du polyoxyméthylène  $\alpha$ , peuvent en effet se fractionner par distillation et cristallisation. De chaque fraction on peut mesurer toutes les caractéristiques telles que solubilités, points de fusion. Les poids moléculaires peuvent être déterminés par des méthodes de la chimie analytique, ou par des méthodes physiques (pression osmotique).

Les acétates possédant des nombres de groupes unités égaux à :

$$1, 2, \dots, 22,$$

ont été décrits par STAUDINGER et ses collaborateurs.

De même, les diméthyléthers caractérisés par les nombres de groupes :

$$6, 8, 10, \dots, 15.$$

Malheureusement, les dérivés dont le degré de polymérisation dépasse 20 ne peuvent plus être séparés en espèces chimiques définies. Parmi ces dérivés fortement condensés, on peut distinguer ce qu'on a appelé les formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , différentes entre elles par les propriétés chimiques des groupes terminaux. Mais dans chacune de ces familles, par les méthodes de la chimie analytique, on ne peut atteindre que le groupe constitutif —  $(CH_2O)$  — unité de la structure des chaînes moléculaires.

En résumé, la chimie des polyoxyméthylènes se présente comme tout à fait analogue à celle des composés de la série aliphatique. Les premiers termes des séries peuvent être séparés et étudiés complètement. Mais sitôt que les chaînes deviennent trop longues, les méthodes de fractionnement deviennent extrêmement laborieuses, sinon impuissantes. Dans le cas des polyoxyméthylènes, contrairement à ce qui se passe dans le cas des dérivés aliphatiques, on n'a pas réussi à faire de synthèses parfaitement dirigées ; *on ne peut alors connaître que le groupe élémentaire, le groupe —  $(CH_2O)$  —.*

### Les polysaccharides.

Une chimie que l'on peut considérer comme parallèle à celle des paraffines s'est développée ces dernières années grâce aux travaux

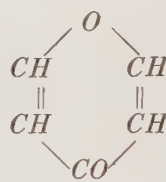
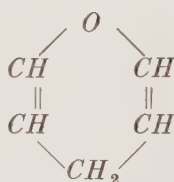
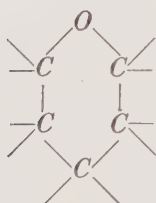
de HAWORTH et de ses élèves : c'est la chimie des polysaccharides [2, 3].

Dans son livre *Sugars*, HAWORTH décrit la systématique suivant laquelle on peut grouper tous les corps organiques connus sous le nom de « sucres » et rappelle les réactions auxquelles ces corps donnent lieu. Une esquisse rapide des connaissances acquises est nécessaire si l'on veut reconnaître le parallélisme qui existe entre la chimie des paraffines et celle des polysaccharides.

La systématique de HAWORTH peut se résumer de la manière suivante :

1° Pour les sucres simples, des formules spatiales rendent compte des faits observés et en particulier des innombrables transformations de ces sucres les uns dans les autres.

Tous les sucres simples se classent en deux types moléculaires hétérocycliques : a) les *pyranoses*, dérivés d'un cycle à 6 atomes analogue à celui du pyrane :

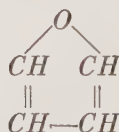


Formule du « pyrane »

Formule de la pyrone

(Le pyrane lui-même n'est pas connu mais on connaît la pyrone.)

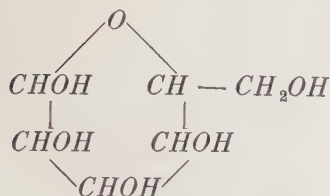
b) les *furanoses* qui dérivent d'un cycle à 5 atomes, analogue à celui du furane :



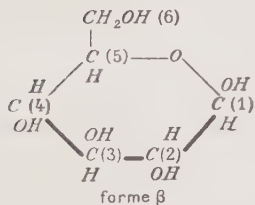
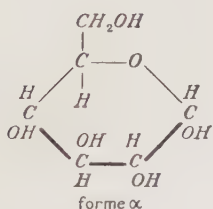
Formule du furane

Par exemple, les trois variétés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du glucose appartiennent, les deux premières, au type pyranose et l'autre, au type furanose.

Les glucoses  $\alpha$  et  $\beta$  se représentent par la formule :

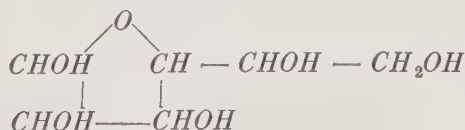


Si on suppose une formule plane pour le cycle pyranose, on peut distinguer divers isomères, différents les uns des autres par les positions des atomes d'hydrogène et des groupes  $\text{—OH}$  par rapport au plan de l'anneau ; on peut alors distinguer les deux formes de glucose  $\alpha$  et  $\beta$  que HAWORTH écrit par un schéma en perspective du cycle.

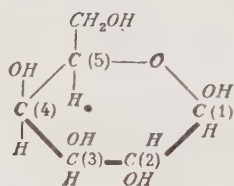


La forme  $\beta$  est la plus répandue dans les fruits et dans les plantes. Les atomes d'hydrogène sont, dans la molécule  $\beta$ , alternativement au-dessus et au-dessous du plan de l'anneau. On a ainsi une distribution complètement « trans » des groupes substitués.

Le glucose  $\gamma$  est :

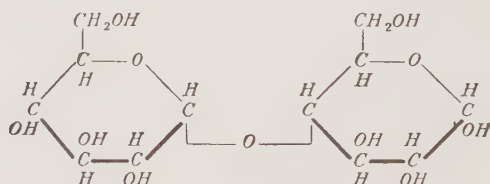


Rappelons encore que le galactose est dérivé du glucose  $\beta$  par une simple inversion de l'oxhydre et de l'atome d'hydrogène fixés sur le carbone en 4. La formule spatiale s'écrit :

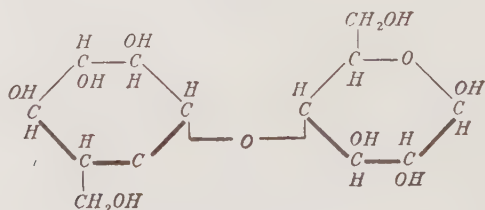


2° Les polysaccharides seraient le résultat de condensation avec élimination d'eau, de molécules de sucres simples.

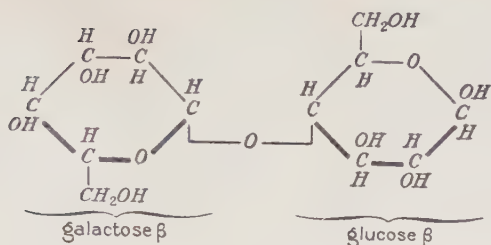
Par exemple la condensation de deux molécules de glucose  $\alpha$  donne le maltose. La liaison se fait entre atomes 1-4.



Si on condense deux molécules de glucose  $\beta$  en éliminant une molécule d'eau entre les groupes 1-4, on a le cellobiose :

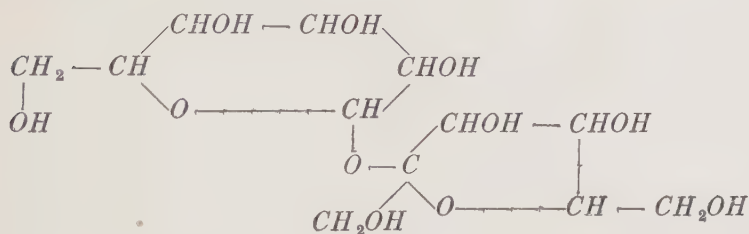


Si on prend une molécule de galactose  $\beta$  et une molécule de glucose  $\beta$ , on a la forme  $\beta$  du lactose.



La liaison entre deux molécules de glucose  $\beta$  ne se faisant plus en 1-4, mais par élimination d'eau entre la fonction alcool secondaire en 1 et la fonction alcool primaire en 6, on a le gentobiose  $\beta$ . Si on a affaire à une molécule de galactose  $\alpha$  et une molécule de glucose  $\beta$  on a le mélibiose.

Rappelons que le saccharose est l'union de deux groupes : le glucose et le fructo-furanose.



Dans le saccharose on n'a pas encore pu savoir à quelle forme ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), on a affaire.

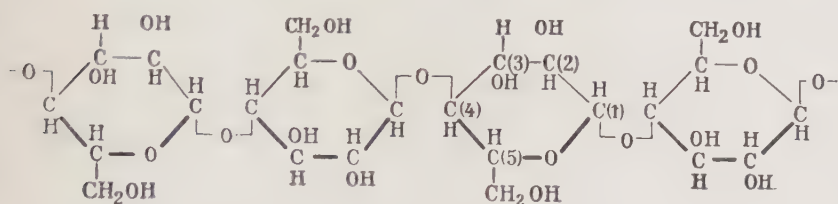
Ces quelques exemples, choisis parmi les disaccharides les plus simples, illustrent la systématique suivant laquelle HAWORTH représente tous les sucres et polysaccharides. Il est facile d'imaginer quelle richesse de combinaisons on peut prévoir.

On peut, suivant les mêmes principes, représenter les trisaccharides formés de l'enchaînement de trois molécules de sucres simples par élimination de deux molécules d'eau.

Et toujours suivant le même mécanisme dans l'écriture des formules, on peut représenter les polysaccharides, dont les molécules sont formées d'un très grand nombre de noyaux de sucres simples. L'union se fait toujours par perte d'une molécule d'eau entre deux



Cette chaîne constituerait les molécules d'amidon. Si on enchaîne des restes de cellobiose, formés eux-mêmes de la liaison entre deux résidus de glucose- $\beta$ , on a la chaîne moléculaire de la cellulose :



HAWORTH note que la structure et la configuration du cellobiose exigent que la liaison glucosidique soit alternativement au-dessus et au-dessous du plan des anneaux, comme il est montré schématiquement par la formule écrite. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que les anneaux soient tournés de  $180^\circ$  l'un par rapport à l'autre.

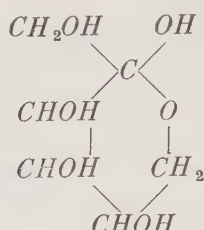
Dans la seconde partie de notre travail, nous nous attacherons plus spécialement à l'étude de la cellulose et de ses dérivés ; nous préciserons ce qui est nettement établi de cette formule de la cellulose. Nous chercherons à distinguer ce qui est purement hypothèse, de ce que donne l'expérience.

Dans ces quelques exemples, nous n'avons envisagé que le cas où les éléments, en s'unissant, forment des chaînes linéaires. Mais il serait facile d'imaginer des édifices moléculaires formés par des enchaînements ramifiés, de cycles furanoses ou pyranoses, comme une paraffine peut être faite de chaînes ramifiées de groupes  $—CH_2—$ .

Mais nos connaissances actuelles se limitent à peu près exclusivement aux polysaccharides à chaîne linéaire.

Les polysaccharides sont des produits naturels. On n'a pas pu, jusqu'ici, en faire la synthèse. Par hydrolyse, on isole tous les noyaux qui les constituent, et c'est ainsi que l'on sait comment chacun d'eux est formé.

Par exemple, l'hydrolyse complète de l'inuline par l'acide oxalique en solution aqueuse donne du fructose. On ne s'arrête pas au fructose  $\gamma$ . Cette forme furanose étant instable, on va au fructose- $\beta$ , ou fructo-pyranose :



Par l'hydrolyse, on peut transformer 80% de l'amidon en maltose : c'est ce qui fait penser que l'amidon est constitué par des chaînes moléculaires formées de restes de glucose- $\alpha$  ainsi qu'il est écrit plus haut. Enfin 50 % de la cellulose peut être transformée par hydrolyse, en cellobiose, et toute la cellulose, par hydrolyse poussée, passe à l'état de glucose (Voir *Sugars*, HAWORTH, p. 83).

Les polysaccharides naturels n'ayant encore jamais pu être étudiés autrement que par les méthodes analytiques, la plupart des expériences que l'on fait ne touchent que *l'élément constitutif des chaînes*.

Ainsi la plupart des réactions chimiques faites sur la cellulose permettent de connaître seulement ce qui se rapporte au groupe glucose unité. Par exemple, de toute opération d'éthérification des groupes — OH, on conclut, qu'au maximum 3 (OH) peuvent être éthérifiés dans un groupe  $C_6$  ; mais rien de plus. L'étude de la fixation de la soude, de l'eau, suivant les travaux de M. CHAMPETIER [4] nous apprend que ces corps se combinent aux groupes  $C_6$  constituant la cellulose dans des proportions définies et simples. De même, l'étude du complexe cuivrique (d'après HESS [5]) ne permet pas de saisir autre chose que *cette individualité particulière du groupe constitutif, le reste de glucose*.

Il faut cependant reconnaître, que dans le cas des polysaccharides, on est arrivé, par des méthodes purement analytiques, à obtenir des renseignements sur l'ensemble de la chaîne moléculaire. On peut classer en deux séries les travaux purement chimiques qui conduisent à la détermination du poids moléculaire des polysaccharides, ou plus exactement au dénombrement des groupes constitutifs composant une chaîne moléculaire. La première série groupe tous les travaux relatifs à la détermination et à l'interprétation du pouvoir réducteur des polysaccharides, et en particulier de la cellulose et de ses produits d'hydrolyse. On peut considérer comme étant de même nature, les recherches qui ont été faites sur la fixation d'azote

par les polysaccharides en présence de phényl-hydrazine [6].

La deuxième série, comprend les travaux faits ces dernières années par l'Ecole de HAWORTH sur les polysaccharides simples, et généralisés, très récemment, à l'amidon, au glycogène, à l'inuline, et à la cellulose [7].

L'expérience de HAWORTH consiste à méthyler complètement un poids connu d'un polysaccharide et à hydrolyser complètement le produit de la méthylation. Si on a affaire à une chaîne ouverte, les anneaux terminaux donneront des produits méthylés différents de celui que donnent les anneaux intermédiaires. Par exemple, dans le cas de la cellulose, un des anneaux terminaux donnera du tétraméthylglucose ; les anneaux intermédiaires donneront du triméthyl glucose. Le rapport du tétraméthyl glucose au triméthyl glucose donne la proportion d'anneaux  $C_6$  terminaux par rapport au nombre total d'anneaux  $C_6$  formant les chaînes. On a ainsi le nombre de chaînes formant un poids donné de cellulose ; d'où l'on peut aisément déduire le nombre d'anneaux formant chacune des chaînes. De leurs expériences HAWORTH et HIRST ont déduit qu'une chaîne moléculaire de cellulose se compose en moyenne de deux cents groupes glucose.

Nous n'insisterons pas davantage sur les méthodes chimiques desquelles on peut déduire le nombre de groupes unités composant la chaîne moléculaire d'un polysaccharide. M. CHAMPETIER, dans un travail d'ensemble relatif à la cellulose [8] résume tout ce qui se rattache à ces méthodes chimiques. Dans ce mémoire, on trouve la discussion de tous les résultats relatifs à la cellulose. Cette discussion peut se faire identiquement dans tous les cas. On peut la résumer, en disant que les chimistes rencontrent les plus grandes difficultés pour l'interprétation de leurs résultats dans le sens d'une connaissance de la chaîne moléculaire. En premier lieu, on n'est jamais sûr de ne pas altérer les produits par les opérations que l'on fait. Ces altérations seraient des hydrolyses ayant pour résultat des coupures de chaînes. En second lieu, il faut supposer que les réactions que l'on veut faire sont complètes et ne sont pas arrêtées par la difficulté qu'éprouvent les réactifs à diffuser dans le sein des fibres (quand on a affaire à des solides insolubles comme le sont les polysaccharides supérieurs). En troisième lieu, et c'est probablement là le plus grand obstacle à une interprétation simple des résultats expérimentaux, les auteurs ont toujours affaire à des mélanges

dont ils ne peuvent séparer des fractions formées de molécules de longueur constante : Des produits naturels comme la cellulose sont certainement formés de chaînes moléculaires ayant des longueurs variables ; d'autre part, dans des solutions de polysaccharides provenant d'une opération d'hydrolyse d'un polymère supérieur, on a toujours des mélanges impossibles à réduire en espèces définies.

Malgré ces difficultés, on peut cependant dire que les méthodes chimiques, bien que limitées à des méthodes purement analytiques, ont quand même permis d'avoir des renseignements sur la composition des chaînes moléculaires formant les polysaccharides.

Quant aux méthodes physiques permettant des mesures de poids moléculaires, elles sont défailiantes dans le cas de la cellulose et de tous les polysaccharides. Des phénomènes parasites empêchent d'interpréter correctement les mesures.

Ou bien les composés mis en solution subissent des hydrolyses et ce qu'on mesure ce n'est plus du tout le poids moléculaire du produit initial, mais un poids moléculaire moyen de tous les produits de l'hydrolyse : c'est ce qui se passe dans les déterminations cryoscopiques suivant la méthode de Hess [9]. Les poids moléculaires déterminés par ces méthodes sont toujours trop petits. Ou bien les composés à longues chaînes donnent des solutions colloïdales, c'est-à-dire ne se dispersent pas tous à l'état de chaînes moléculaires isolées, mais forment des paquets de chaînes associées entre elles : c'est ce qui se produit quand on veut interpréter des mesures de viscosité ou de pression osmotique : ces mesures donnent des poids moléculaires trop forts, et quelquefois de beaucoup (1).

*En résumé* : il n'est pas facile de connaître la longueur des chaînes moléculaires des polysaccharides. D'une part pour le chimiste, aucun fractionnement n'est possible sur les mélanges auxquels on a toujours affaire. D'autre part, le physicien dans ses expériences

---

(1) BUCHNER et DUCLAUX, par des mesures de pression osmotique de solutions acétoniques de nitrocellulose très étendues, donnent pour le poids moléculaire de la cellulose des nombres qui sont voisins de ceux déduits des dosages de HAWORTH et HIRST.

Dans le courant de notre travail, au dernier chapitre de la troisième partie, nous reviendrons sur ces mesures de poids moléculaire.

ne sait pas à quoi il a affaire quand il étudie des solutions de polysaccharides.

La chimie de la cellulose, ou de tout polysaccharide *se présente donc comme le ferait la chimie des corps gras et des huiles, si on n'avait jamais su faire la synthèse d'un corps pur*. Dans ce cas on n'aurait surtout que des réactions de substitution d'atomes d'hydrogène par des halogènes, des groupes  $\text{—CH}_3$  ou autres ; on n'aurait somme toute que des réactions relatives à l'unité de structure, c'est-à-dire relative au groupe  $\text{—CH}_2\text{—}$ .

Ainsi se trouve fortement marqué le trait commun qui existe entre un chapitre de la chimie organique parfaitement développé : celui qui traite des composés aliphatiques, et le chapitre tout nouvellement commencé, relatif aux polysaccharides.

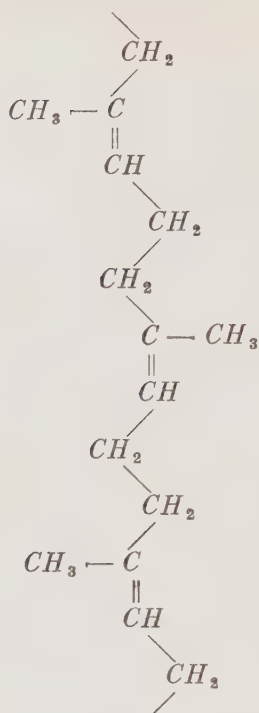
Ce trait d'union ne s'arrête pas aux polysaccharides étudiés par HAWORTH et ses élèves, mais s'étend à tous les composés organiques constitués par des molécules en forme de longues chaînes ; ou plus généralement par des édifices moléculaires qui sont la conséquence de l'enchaînement linéaire ou ramifié d'un certain groupe unité.

### Les polyprènes.

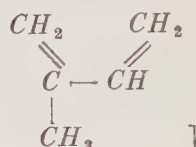
La chimie des polyprènes se présente d'une manière très analogue à celle des polysaccharides. En particulier le problème de la constitution du caoutchouc est identique à celui de la cellulose. Le caoutchouc est un enchaînement linéaire de groupes isoprène sous la forme « cis ».

C'est ce groupe isoprène seul qui se révèle par toutes les réactions que l'on peut faire sur le polymère. Dans le cas du caoutchouc, comme dans celui d'un polysaccharide, toute tentative de mesure du poids moléculaire donne des résultats dans lesquels il est difficile d'avoir une confiance absolue.

On admet pour la formule du caoutchouc, le schéma suivant :



[L'isoprène a pour formule :



La liaison entre groupes « isoprènes » se faisant suivant le mode « trans », on a affaire à la gutta-percha ou au balata.

Nous n'insisterons pas davantage sur les polyprènes, car, du point de vue scientifique, la généralisation la plus importante des caractères que nous avons signalés s'étend au cas des protéides.

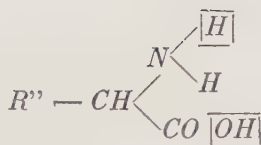
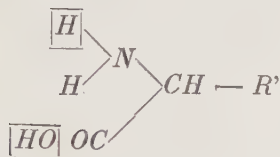
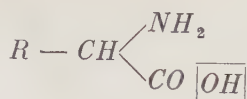
### Les protéides.

C'est à la fin du siècle dernier que FISCHER, étudiant l'hydrolyse des protéines, trouvait que les produits de dissociation étaient pour la plus grande partie des acides aminés de la forme :

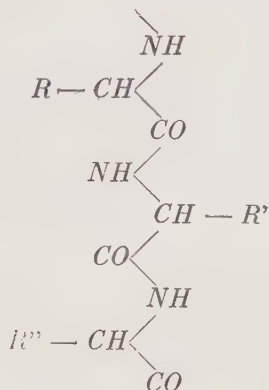


A partir de ces expériences, FISCHER imagina une structure moléculaire des protéides. Il les décrit comme constituées par des enchaînements *linéaires* de molécules d'acides aminés- $\alpha$ . L'enchaînement

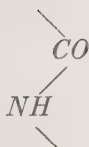
se faisant par suite de perte d'eau entre groupes basiques et acides d'après le schéma suivant :



moins de l'eau .....→



La liaison



suivant laquelle se relient les différents « restes » acides aminés est dite « liaison peptidique ».

Ce schéma permet de rendre compte de la grande variété de protéides possibles. Sur une même chaîne moléculaire on peut, en effet, imaginer des radicaux  $-R - R' - R''$  aussi différents qu'on veut.

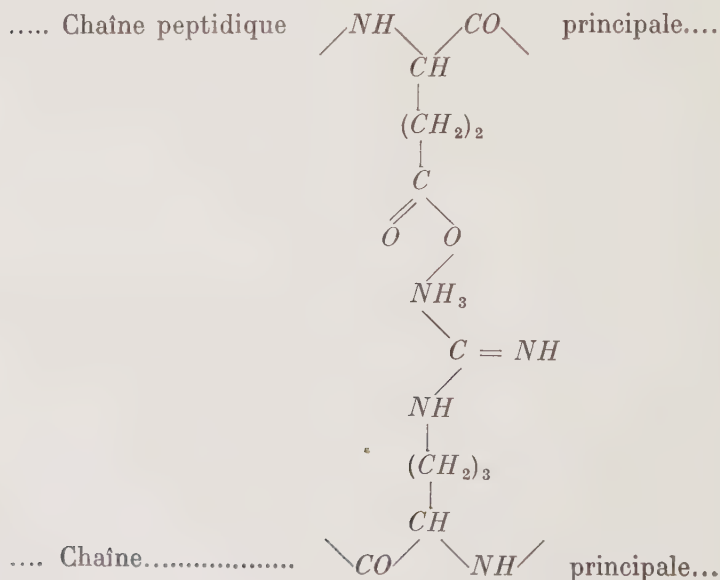
Dans la soie par exemple, la fibroïne est formée de la condensation de deux acides aminés les plus simples, l'alanine et la glycine.

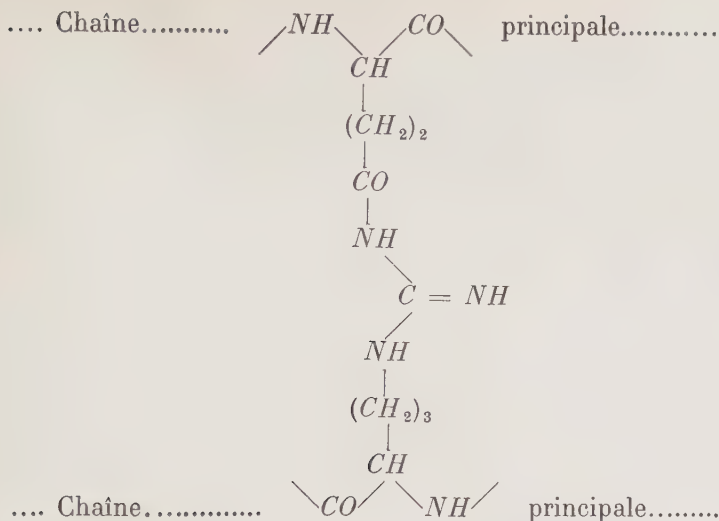
Sur une même chaîne, on trouve alternativement à la place des radicaux  $R$  et  $R'$ , des atomes d'hydrogène et des groupes méthyl —  $CH_3$ .

On peut imaginer des édifices moléculaires plus compliqués que de simples chaînes. ASTBURY a montré que les chaînes latérales —  $R - R' - R''...$  peuvent elles-mêmes servir de liaison entre deux chaînes voisines. Ceci peut se faire si une chaîne latérale appartenant à une chaîne peptidique se termine par un groupe acide et si un radical —  $R'$  de la chaîne peptidique voisine est terminée par un groupe basique.

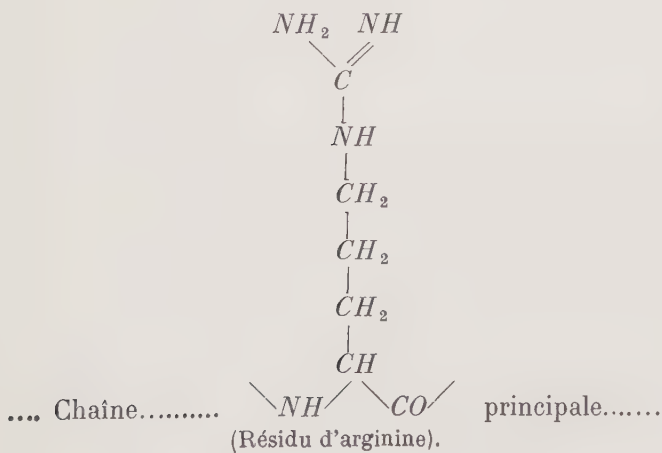
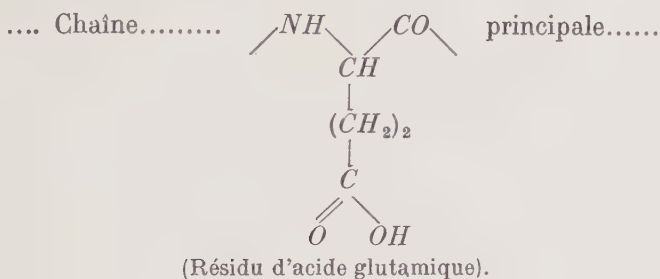
Dans les kératines, dont la structure a été donnée par ASTBURY [34] on trouve, entre deux chaînes peptidiques voisines des « ponts » formés par des molécules d'acide glutamique ou d'acide aspartique et d'arginine. Le schéma suivant montre deux de ces résidus à extrémité basique et acide qui servent de « pont » entre deux chaînes principales.

On peut voir par le schéma suivant comment se fait l'union. On peut avoir, soit un lien du genre de celui qui se fait dans les sels, soit une véritable liaison peptidique :

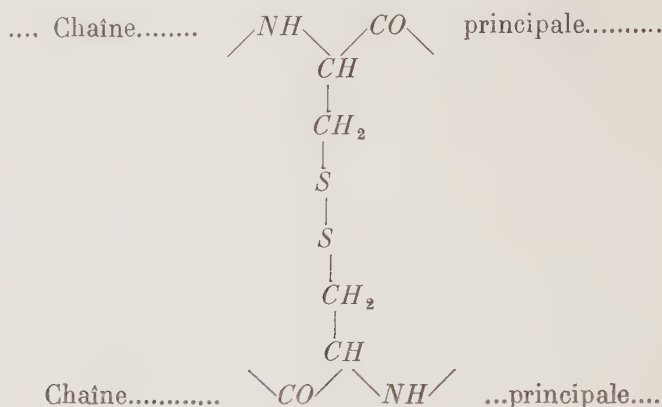




Les résidus d'acide glutamique et d'arginine sont rappelés dans les deux schémas suivants :



En outre, ASTBURY a montré que dans la chératine, il doit exister, pour unir entre elles les chaînes peptidiques principales, surtout des ponts formés par des groupes « cystine ». Ces ponts sont constitués comme le montre le schéma suivant (1) :



« Pont » formé par un résidu de cystine.

Dans le cas des chératines, malgré l'existence des chaînes peptidiques, on ne peut plus guère parler de molécules en forme de chaînes. On a affaire à ce qu'ASTBURY appelle un « complexe moléculaire » en forme de grille. Pour cet auteur, ce complexe formé de chaînes peptidiques reliées par des ponts de cystine ou d'acides analogues à l'acide glutamique, serait l'édifice moléculaire caractérisant les chératines. Exactement comme la chaîne linéaire formée surtout de restes alanine-glycine est l'édifice caractérisant la fibroïne de la soie (2).

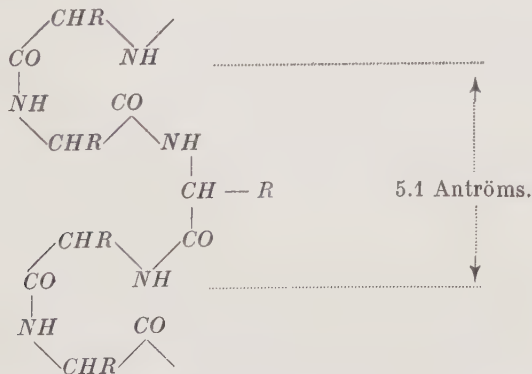
On peut penser que les enchaînements entre chaînes polypeptidiques principales peuvent être encore plus compliqués que dans le complexe moléculaire de la chératine. Ce qui revient à dire que l'on peut s'attendre à des enchaînements à trois dimensions d'acides aminés. W. T. ASTBURY et H. J. WOOD, dans une note intitulée :

(1) Tous les schémas et formules rappelés dans ce paragraphe sont extraits des divers mémoires d'ASTBURY ainsi que du livre de cet auteur : *Fundamentals of fibre structure*. Oxford, 1933. [Réf. 15].

(2) ASTBURY a montré combien ce complexe moléculaire constituant la chératine était capable de déformations. Dans la chératine qui constitue les cheveux (chératine- $\alpha$ ) les chaînes peptidiques sont repliées et forment des cycles ainsi que le montre le schéma. Si l'on étire les cheveux dans la vapeur d'eau ou dans une solution de soude très diluée, les chaînes principales

« Le poids moléculaire des protéides » [13], montrent comment peuvent être disposées les unes par rapport aux autres dans l'espace, plusieurs chaînes aminées. Les groupements possibles appartiennent nécessairement à des types cristallographiques bien définis. Ainsi que le montrent ASTBURY et WOOD, cette propriété peut être regardée comme une conséquence du fait, observé par SWEDBERG, que le poids moléculaire des protéides déterminé expérimentalement par la centrifugation est toujours 1, 2, 3 ou 6 fois le même nombre 34.500. En effet les arrangements spatiaux compatibles avec un type cristallographique font intervenir 1, 2, 3 ou 6 chaînes simples. On ne trouve pas les facteurs 4 et 5. Evidemment, le fait que l'on a nécessairement affaire à des arrangements du type de ceux que l'on trouve dans les cristaux n'explique pas le nombre 34.500 qui est le facteur commun à tous les poids moléculaires mesurés par SWEDBERG. Pour expliquer ce nombre il faut supposer que par l'hydrolyse dans des conditions déterminées les chaînes se coupent en fragments qui ont sensiblement toujours la même longueur. Ceci est facilement concevable. En résumé on aurait affaire, dans les protéides à des édifices moléculaires plus ou moins complexes et chaque grand type naturel de protéide correspondrait à un édifice ayant une structure propre. Le caractère commun à tous ces édifices moléculaires serait *leur schéma formé à partir de chaînes polypeptidiques*.

s'étirent complètement et prennent la forme qu'elles ont dans la fibroïne de la soie naturelle. Cette forme étirée est ce qu'ASTBURY distingue par le nom de chératine- $\beta$ .



Il existe d'autres transformations possibles du complexe moléculaire de la chératine ; leur description sortirait du cadre de cet exposé.

Dans le cas des chaînes protéïdes, encore moins que dans celui des chaînes de polysaccharides, on ne peut saisir de réaction caractéristique des chaînes elles-mêmes ou des complexes moléculaires. On tente des mesures de poids moléculaire, mais les difficultés rencontrées dans le cas des polysaccharides sont accrues considérablement. On a certainement affaire à des mélanges, encore beaucoup plus complexes. L'hydrolyse est extrêmement facile ; et les assemblages moléculaires dont on évalue le poids sont en général très différents de ceux auxquels on s'intéresse.

Seule l'hydrolyse complète d'un protéïde donne un renseignement qui a un certain degré de précision. Tous les maillons des chaînes ou des réseaux moléculaires sont détachés, l'identification des acides aminés provenant de la dissociation renseigne sur les éléments constituant les chaînes (1). Et c'est tout ce que donne l'analyse chimique.

Les méthodes analytiques dont on dispose ne permettent en somme que de toucher les maillons des chaînes ou des réseaux moléculaires ; c'est-à-dire les éléments constitutifs des complexes. Dans le cas des protéïdes on n'a même aucune réaction possible qui permettrait, comme dans le cas de la cellulose, de doser sans altérer les édifices moléculaires, les groupes terminaux des chaînes qui constituent ces édifices. Le seul renseignement que l'on ait est celui de SWEDBERG. Par ultracentrifugation, on isole des particules dont on peut mesurer le poids.

Est-ce à dire que le poids d'une de ces particules est le poids « moléculaire » d'un composé défini ? Nous avons vu plus haut qu'on pouvait considérer que dans une solution d'acidité donnée, on dissociait un édifice moléculaire complexe par rupture des chaînes peptidiques. Par l'ultracentrifugation, SWEDBERG sépare les fragments des édifices rompus.

Dans le cas des protéïdes on a toujours attaché une grande importance aux propriétés électriques des solutions. Les résultats obtenus dans ce domaine forment une littérature énorme ; on a

---

(1) Il convient de s'assurer qu'il ne se passe pas de réactions secondaires. Par exemple, le fait d'avoir trouvé dans les produits d'hydrolyse de protéïdes telles que la chératine des molécules cycliques du genre diacéto-pipérazine peut provenir de la fermeture des pseudo-cycles qui caractérisent la forme  $\alpha$  ; ces pseudo-cycles sont formés par les replis des chaînes peptidiques (se reporter à la note de la page 26).

tenté, en conjuguant ces résultats avec les mesures de poids moléculaires effectuées dans différentes conditions, de se faire une idée de la structure moléculaire des protéides (1).

Devant la complexité des résultats obtenus par les très nombreux auteurs que ces questions intéressèrent, il semble que l'on ait oublié la simplicité du schéma des complexes moléculaires qu'avait proposé FISCHER.

Dans ses travaux sur les protéides les plus simples ASTBURY a donné un relief tout nouveau à cette théorie de FISCHER. Il serait à souhaiter que, rapidement, on puisse apporter quelque coordination dans les résultats acquis sur les propriétés électriques des solutions de protéides. Il semble que cette coordination soit possible en interprétant les résultats des mesures, non plus comme un décompte des groupes acides et basiques libres dans les molécules supposées libres et séparées, mais comme de simples coefficients caractérisant *le degré d'hydrolyse dans un milieu déterminé*. La variation de ce coefficient d'hydrolyse avec le *pH*, par exemple, ou encore avec le temps, constituerait le phénomène particulièrement intéressant.

Si l'on adopte ce point de vue, on se rend compte combien s'affaiblit l'espoir qu'on avait eu d'obtenir rapidement des renseignements sur la structure des complexes moléculaires des protéides par des mesures électriques effectuées sur les solutions.

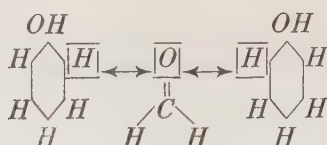
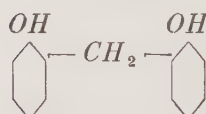
### Les bakélites.

Nous allons citer ce dernier exemple des bakélites afin de bien souligner la grande généralité des édifices moléculaires formés par des enchaînements de groupes unités.

On sait que la bakélite est formée par la condensation de phénols et de formaldéhyde. Entre deux molécules de phénol et une molécule de formaldéhyde on a élimination d'une molécule d'eau d'après le schéma suivant :

---

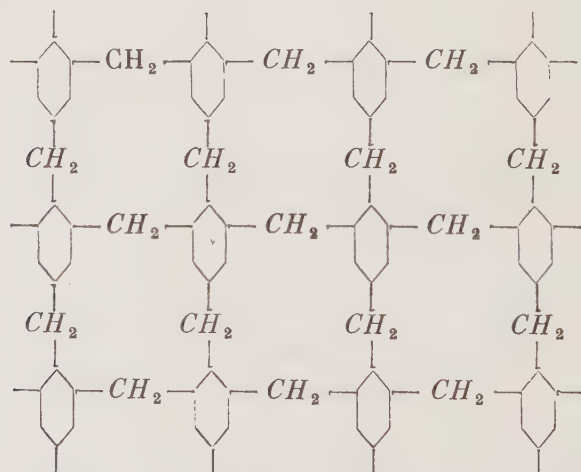
(1) Un exposé des propriétés électriques des protéides, et en particulier des remarquables travaux de HETTISCH, vient de paraître dans un opuscule de M. AUDUBERT [14].

moins  $H_2O$ 

Suivant ce processus on peut imaginer la formation de chaînes :



ou de réseaux plans :



(Ces schémas sont extraits de l'ouvrage de W. T. Astbury sur la structure des fibres textiles) [15].

On peut imaginer la complexité que peuvent présenter de tels édifices si l'on pense que cette polymérisation se fait avec n'importe quelle molécule ayant une fonction phénol (phénol, crésol, etc...).

Comme on n'est pas maître de la réaction, la liaison entre noyaux n'affecte aucune régularité ; on peut donc comparer l'édifice moléculaire constituant une bakélite à un feutrage de chaînes moléculaires plus ou moins droites ou en zig-zag.

*En résumé :*

Dans ce premier chapitre, nous avons classé tous les composés

que l'on peut considérer comme formés par la condensation de groupes identiques ou analogues :

- a) paraffines et graisses, et d'une manière générale tous les composés de la série aliphatique ;
- b) les polyoxyméthylènes ;
- c) les polysaccharides et les polyprènes (en particulier le caoutchouc) ;
- d) les protéides ;
- e) enfin des composés dont les bakélites peuvent être considérés comme le type.

En dehors de toutes les réactions caractéristiques des éléments constitutifs des différents édifices moléculaires, on voit que :

- a) des premiers composés (paraffines, graisses), on peut faire la synthèse ; on peut alors avoir les caractères moléculaires de chaque espèce chimique ;
- b) des polyoxyméthylènes, on peut encore faire la synthèse, mais toutefois sans pouvoir toujours la diriger et la contrôler. D'autre part, dans certains cas seulement, quand les chaînes moléculaires ne sont pas trop longues, on peut faire des fractionnements et effectuer des mesures de poids moléculaire ;
- c) dans le cas des polysaccharides, la grande difficulté consiste dans la séparation des espèces chimiques, même lorsque les chaînes ne sont pas très longues. Cependant, dans le cas des très longues chaînes (lorsque celles-ci sont formées par un nombre d'unités de structure qui est de l'ordre de 200) on peut avoir une idée de la longueur de la chaîne ;
- d) enfin, dans le cas des protéides, on en est réduit à l'identification des éléments constitutifs provenant d'une destruction complète des édifices moléculaires.

Tels sont d'une manière générale les caractères chimiques des dérivés provenant de la polymérisation des molécules simples.



## CHAPITRE II

### **Les méthodes physiques et les méthodes de la chimie analytique ne permettant pas la mesure du poids moléculaire des chaînes ou complexes moléculaires, qu'a-t-on pu vérifier de leur structure ?**

---

On a été conduit à donner à ces composés polymères les structures décrites dans le chapitre précédent pour rendre compte de faits de nature chimique.

Ces composés polymères sont en général des corps solides et sont chimiquement peu actifs par suite même de leur polymérisation. On a été naturellement amené à rechercher dans quelles mesures les structures peuvent être vérifiées dans la matière à l'état solide.

D'où la question que nous posons et qui constitue le titre de ce chapitre.

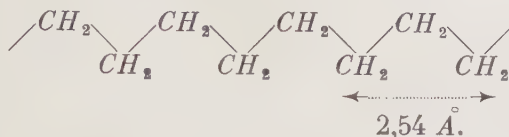
La recherche des caractères moléculaires, qui avait échoué par les méthodes chimiques ou physico-chimiques, se posait alors sur un terrain tout différent de celui sur lequel on avait l'habitude de se placer.

Pour des corps tels que la cellulose, ou les protéides solides, qu'on ne peut mettre en solution sans démolir leur structure, la recherche des caractères moléculaires devient un problème de structure cristalline, et une solution doit être apportée par les examens cristallographiques aux rayons X.

### **Les composés aliphatiques.**

La structure cristalline des composés aliphatiques à chaîne normale peut être considérée aujourd'hui comme assez bien connue.

Tous les caractères des cristaux s'expliquent parfaitement si l'on admet que les molécules sont, comme les chimistes l'avaient supposé, réellement formées de chaînes de groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$ . On peut préciser la forme et les dimensions de la chaîne. Celle-ci est en zig-zag comme le montre le schéma :



L'angle entre deux liaisons  $\text{C—C}$  est de  $109^{\circ}28'$  ; c'est l'angle formé dans le diamant par les liaisons des atomes de carbone entre eux. Le diamètre de l'atome de carbone est de  $1,5 \text{ \AA}$  et la longueur occupée par 2  $\text{CH}_2$  est de  $2,54 \text{ \AA}$ .

Dans les cristaux des dérivés normaux, si l'on a affaire à un corps pur, les molécules se mettent côte à côte et forment ainsi des couches mono- ou di-moléculaires (monomoléculaire, dans les paraffines, les cétones, et dimoléculaires toutes les fois que la molécule se termine par un groupe actif : acide, alcool, etc...). Il peut y avoir un angle d'inclinaison des molécules sur le plan des couches. Sur les clichés de diffraction de rayons X que donnent les cristaux, on mesure directement les épaisseurs des couches moléculaires [16].

Il est très curieux de remarquer qu'une analyse poussée des diagrammes [17, 18] permet de déceler, dans chaque couche formée de la juxtaposition des molécules, une période de stratification correspondant à l'épaisseur d'une couche de groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$ .

Les distances latérales, dans les différentes couches entre molécules se manifestent par des taches de diffraction sur les clichés.

Si l'on a affaire à des mélanges naturels de composés à longues chaînes, des graisses par exemple, *il ne reste rien de la structure en couches*. Tout ce qu'on observe sur les diagrammes de diffraction, ce sont les interférences dues à la juxtaposition des molécules les unes contre les autres.

Il manque un travail précis et complet sur le passage de la structure d'un corps pur à celle d'un mélange analogue à ceux qui constituent les produits naturels. Il faut dire cependant qu'un tel travail a été commencé par PIPER et ses collaborateurs [19]. Ces auteurs ont montré qu'une paraffine en  $\text{C}_n$  donne des cristaux mixtes si on la mélange, par fusion ou dissolution, avec un homo-

logue en  $C_{n+p}$ , à la condition toutefois que  $p$  reste inférieur à 4. Si  $p$  est supérieur à 4, les mélanges laissent déposer les deux espèces séparées. (Ceci est vrai si le nombre  $n$  n'est pas trop grand ; il faut que  $n$  soit de l'ordre de 30.)

Ce qui nous semble particulièrement important dans ce travail de PIPER, c'est que l'on peut évaluer *dans quelle mesure la structure en couches est définie en fonction de la composition* dans les mélanges de deux paraffines pures. Cette mesure peut être évaluée par le nombre d'ordres successifs de réflexion observés sur les plans réticulaires limitant les couches monomoléculaires. Dans le cas d'une paraffine pure, ce nombre de réflexions peut atteindre 30 à 40 ; sitôt qu'on est en présence de cristaux mixtes, ce nombre peut tomber à 4 ou 5. Et ce phénomène de la chute des intensités des ordres successifs de réflexion est relié d'une manière générale à ce qu'on appelle les « distorsions » des plans réticulaires ; ou mieux à la répartition plus ou moins condensée des électrons suivant les directions de plans réticulaires.

HENGSTENBERG [18] a étudié un cas très curieux de mélange de deux paraffines extrêmement longues ( $n$  était de l'ordre de 60). Dans ce cas l'auteur ne trouva aucun indice de plans espacés à une distance égale à une longueur de molécule. Mais il put interpréter les diagrammes comme si ceux-ci étaient dus à des chaînes de groupes  $—CH_2—$  disposées les unes à côté des autres, *ces groupes  $—CH_2—$  étant disposés en couches d'épaisseur égale à  $1,27 \text{ \AA}$* . Dans ce cas, on ne trouve, en somme, que la période de stratification correspondant aux groupes  $—CH_2—$ , déjà signalée à propos des cristaux de corps purs.

Le groupe  $—CH_2—$  se révèle donc comme l'unité de structure.

Il conviendrait d'étendre les recherches systématiques de PIPER au cas des mélanges de deux paraffines dont le nombre d'atomes de carbone diffère de plus de deux unités ; puis au cas de mélanges plus complexes. En d'autres termes il conviendrait de suivre dans quelle mesure la structure en couches moléculaires est définie en fonction de la complexité des mélanges jusqu'à disparition complète de cette structure.

Le travail de HENGSTENBERG pourrait se généraliser en même temps, par la recherche, dans tous ces mêmes cas, des périodes constituées par le groupe  $—CH_2—$ . Il serait en effet extrêmement intéressant de vérifier si toujours dans des cristaux mixtes,

les groupes —  $CH_2$  — se disposent régulièrement en strates.

Il faudrait de même étudier comment restent définies les distances latérales des molécules juxtaposées dans les cristaux mixtes au fur et à mesure que les mélanges se compliquent ; il conviendrait ensuite de s'occuper de molécules ayant des chaînes latérales. Ainsi on pourrait décrire avec précision le phénomène d'*isomorphisme* entre composés aliphatiques à longues chaînes, mis en évidence par PIPER.

Cette propriété d'isomorphisme est l'une des plus importante des composés à longues chaînes : c'est à cet isomorphisme qu'il faut certainement rapporter la grande difficulté de la séparation d'espèces définies à partir des huiles et des graisses naturelles. On ne peut faire de purification qu'au prix de longues opérations constituées pour la plupart par des distillations ou des cristallisations fractionnées. On ne pourra pousser l'étude de tous les phénomènes de graissage, de lubrification, qu'en connaissant à fond les propriétés des mélanges de composés de même structure moléculaire. Enfin tous les phénomènes biologiques touchant, soit à la formation, soit à l'assimilation des graisses, doivent certainement dépendre étroitement de ces relations d'isomorphisme entre molécules à longues chaînes.

### Les polyoxyméthylènes.

La structure des polymères de la formaldéhyde et des dérivés de ces polymères a été étudiée par MIE et HENGSTENBERG et par OTT [1,20,21].

Dans le cas des acétates ou des diméthyléthers de polyoxyméthylène de faible degré de polymérisation, c'est-à-dire dans les cas où on a pu séparer des fractions ayant un point de fusion déterminé, la structure d'un corps pur se présente exactement comme dans le cas des paraffines normales et leurs dérivés. On observe de *très grands écartements réticulaires correspondant à une longueur bien définie des molécules*.

D'ailleurs, en général, les cristaux se présentent sous la même forme, on a de petites plaquettes polycristallines onctueuses. Les cristaux ont une structure stratifiée. Les longues chaînes moléculaires sont disposées côte à côte perpendiculairement au plan des couches.

1.9 Ångs. est l'accroissement de l'épaisseur des couches moléculaires quand on passe d'une fraction à la suivante. 1.9 Ångs. est donc l'accroissement de longueur de la chaîne polyoxyméthylène quand celle-ci s'accroît d'une unité  $\text{—CH}_2\text{O—}$ . Dans les diagrammes des diacétates ou des diéthers à chaîne relativement courte, comme dans ceux que donnent les dérivés aliphatiques à chaîne normale, se manifestent les distances latérales entre molécules. Si l'on a affaire aux polyoxyméthylènes eux-mêmes ou à tout autre dérivé à chaîne très longue, on ne peut plus du tout observer un écartement réticulaire dû à une longueur définie des molécules ; on ne saisit plus sur les diagrammes que les interférences dues aux distances latérales entre molécules ; et celles-ci sont identiques à celles que l'on observe dans les cas des composés purs : acétates ou diméthyléthers à faible degré de polymérisation.

Les diagrammes de DEBYE et SCHERRER des polyoxyméthylènes fortement polymérisés sont en effet identiques à celui d'un diacétate ou d'un diméthyléther pur ; avec cependant la différence que l'on n'y trouve pas les interférences dues aux grands écartements réticulaires correspondant à la disposition en couches de molécules d'égaux longueurs.

Donc, lorsqu'on ne peut pas séparer de fractions par différence de point de fusion, on n'observe pas d'interférence sur des plans régulièrement superposés et séparés par la longueur d'une molécule ; cette longueur serait définie par un nombre déterminé de groupes  $\text{—CH}_2\text{O—}$ . Par contre on observe les mêmes interférences que si l'unité de structure cristalline était formée du groupe  $\text{—CH}_2\text{O—}$ . Ce groupe se reproduit par des mouvements soit hélicoïdaux, soit de translation, le long de l'axe  $c$  d'une maille trigonale ou pseudo-trigonale. La chaîne moléculaire est formée par tous ces groupes alignés parallèlement à l'axe. Les translations d'une chaîne le long des deux autres axes du réseau cristallin forment le cristal de polyoxyméthylène.

Les auteurs qui ont étudié ces cristaux de polyoxyméthylène ne sont pas d'accord sur la forme précise qu'il convient d'attribuer à la maille élémentaire, non plus que sur le nombre exact de groupes  $\text{—CH}_2\text{O—}$  qui se reproduisent par simple translation le long de la chaîne moléculaire ; ces conditions viennent de la grande difficulté, semble-t-il, d'avoir des composés toujours identiques. Sans nous arrêter à ces précisions dans le détail de la structure, nous

avons cependant rappelé les grandes lignes de la structure des polyoxyméthylènes ; le fait primordial est que les distances latérales trouvées pour la maille du réseau cristallin, ainsi que l'encombrement le long de l'axe d'une chaîne, d'un groupe  $-CH_2O-$  sont en parfait accord avec les dimensions admises pour les atomes de carbone et d'oxygène.

On voit donc bien que le polyoxyméthylène représente la transition entre le cas des composés aliphatiques à chaînes normales et les composés plus complexes tels que les polysaccharides ; les polymères inférieurs des polyoxyméthylènes sont exactement comme des paraffines ; alors que les termes d'un degré élevé de polymérisation se présentent exactement comme la cellulose.

D'ailleurs on a vu que les acétates inférieurs étaient formés de cristaux en lamelles d'aspect analogue à ceux d'un acide gras ou d'une paraffine ; on a pu observer un polyoxyméthylène- $\gamma$  qui cristallise en fibres, exactement analogues à des fibres naturelles.

### Les polysaccharides.

La cellulose est le seul polysaccharide qui ait été examiné par les rayons X en vue d'en déterminer la structure : Cette structure se présente d'une manière identique à celle des polyoxyméthylènes fortement polymérisés.

Les premiers examens aux rayons X de la cellulose sont de SCHERRER, d'une part, et de HERZOG et JANCKE, d'autre part [22, 23].

Ces auteurs montrèrent que les fibres extraites des tiges des plantes ou du bois donnaient un diagramme de diffraction si on les éclairait par un pinceau de rayons X monochromatiques, perpendiculaire aux fibres. Ce diagramme était essentiellement le même, quelle que fût l'origine des fibres. Mais l'interprétation de ces diagrammes n'a pu être donnée tout de suite. POLANYI, WEISSENBERG, approfondirent le mécanisme suivant lequel des microcristaux orientés en fibres donnaient un diagramme. Ces auteurs précisèrent ainsi quelles données on pouvait déduire des diagrammes de diffraction obtenus avec la cellulose.

Enfin, MEYER et MARK, en 1928 [24,25], firent les rapprochements nécessaires entre les mesures effectuées sur les clichés et les

*dimensions calculées* d'après les structures du glucose et du cellobiose proposées par HAWORTH. Ainsi ces auteurs trouvèrent ce qu'on appelle aujourd'hui la « structure de la cellulose ».

Le fait qu'une fibre naturelle de cellulose diffracte les rayons X donne la certitude que la matière est « cristallisée », c'est-à-dire présente dans un domaine assez étendu une certaine régularité de distribution. Ce domaine de régularité est ce qu'on appelle un « cristal » ou un « cristallite » de cellulose. L'ordre de grandeur des dimensions d'un cristallite de cellulose dans la ramie, peut être évalué à  $50 \times 50 \times 1.000 \text{ \AA}$ .

Les cristallites de cellulose, dans la ramie, sont assez bien orientés, tous avec l'axe d'élongation maximum parallèle à l'axe des fibres naturelles. La fluctuation de l'arrangement ne dépasse pas  $8^\circ$ . Les diagrammes de rayons X que donne l'assemblage des cristaux orientés autour de l'axe de fibre permettent de calculer directement et sans ambiguïté la période de translation le long de cet axe d'orientation. Cette période est de  $10 \text{ \AA}$ . MEYER et MARK montrèrent que ce nombre est exactement la longueur calculée du reste de cellobiose, l'élément de structure de la chaîne moléculaire de cellulose telle que l'avait décrite HAWORTH. Le calcul de l'encombrement de l'unité de cellobiose se fait à partir de ce qu'on sait des dimensions des atomes de carbone et d'oxygène et des angles entre les liaisons atomiques. L'interprétation complète des diagrammes de ramie permet de rapporter toutes les taches de diffraction à un réseau de translation réglant la distribution des éléments de la structure dans l'espace. Ce réseau est monoclinique et ses paramètres sont :

$$\begin{array}{ll} a = 8.18 \text{ \AA} & b = 10.4 \text{ (axe de fibre)} \\ c = 7.78 & \beta = 84^\circ. \end{array}$$

On suppose des files d'anneaux de glucose- $\beta$  telles que chaque groupe cellobiose se reproduise par une translation égale à sa longueur. La juxtaposition de telles chaînes permet de rendre compte parfaitement des dimensions latérales  $a$  et  $c$  trouvées pour la maille de cellulose. ANDRESS a même tenté de calculer les coordonnées des atomes en se servant des intensités de réflexion observées, suivant les méthodes aujourd'hui classiques.

Dans cette étude cristallographique de la cellulose, seule l'unité de structure, le groupe glucose, manifeste son existence. On a un

arrangement régulier, côte à côte des chaînes moléculaires, les groupes glucoses s'alignent tous entre des plans réticulaires à écartement déterminé et égal à leur diamètre, et c'est ainsi que se crée la régularité de distribution de la matière à laquelle sont dus les diagrammes de rayons X.

Mais comme dans le cas des polyoxyméthylènes ou des mélanges de paraffines, les extrémités des chaînes ne se retrouvent pas toutes dans des plans réticulaires définis. En cela est la grande différence avec ce qui avait été observé pour les paraffines pures et les acétates de polyoxyméthylène. La raison de ces faits nous échappe complètement. On peut cependant, avec beaucoup de vraisemblance, supposer que *comme dans le cas des cristaux mixtes faits de mélanges très complexes de paraffines, on a affaire dans la cellulose à un mélange de chaînes de différentes longueurs* ; ces chaînes seraient, du fait de leur croissance dans les plantes, juxtaposées de manière que *les groupes glucose s'arrangent avec régularité*. Les extrémités n'auraient aucun rôle particulier. D'ailleurs, le processus suivant lequel les chaînes moléculaires se juxtaposent ne doit différer en rien de celui par lequel les cristallites se rangent eux-mêmes les uns contre les autres.

Par dissociation des fibres, on isolerait les domaines de régularité que l'on appelle « cristallites ». On libérerait les micelles dont l'existence a été admise par le botaniste NAGELI. Ces micelles s'identifieraient alors avec les cristallites. Il faut un pouvoir de dissolution beaucoup plus grand pour dissoudre les micelles et isoler les chaînes moléculaires les unes des autres. Dans la suite de ce travail, nous donnerons, avec la nitrocellulose, un exemple frappant de ces divers degrés dans la dispersion par solution de la matière cellulosique.

ASTBURY a donné de la fibre de cellulose, le schéma tout à fait expressif que voici : Si on considère une mèche de chanvre telle que celles dont se servent les fileuses, les plombiers ou les cordiers, une fibre est formée à partir des micelles comme la mèche est formée à partir des fibres, et les cristallites eux-mêmes sont construits de la même façon à l'aide des molécules qui sont filiformes.

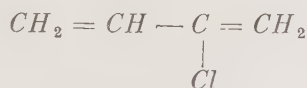
Ces conceptions sur la structure de la cellulose sont parfaitement en accord avec ce qu'on sait sur la façon dont se forment dans les plantes les tissus de protection formés de cellulose [26, 27].

Ce schéma de la cellulose a servi avec une fréquence incroyable dans ces dernières années pour classer tous les phénomènes observés.



intramoléculaires seraient vaincues. Suivant la première supposition on révélerait la structure des cristallites préexistants ; suivant la seconde, on formerait ces cristallites. D'une façon comme d'une autre, par traction sur du caoutchouc on vaincrait des forces intramoléculaires. On aurait affaire à de l'élasticité intramoléculaire agissant, soit dans des paquets de molécules, soit dans chaque molécule séparément, suivant l'hypothèse adoptée.

Un autre fait curieux est celui que l'on a observé au cours des essais de synthèse du caoutchouc. Si on polymérise au laboratoire de l'isoprène, on fait un corps qui a toutes les propriétés du caoutchouc, mais qui, même à l'état étiré ne donne pas le diagramme de fibre caractérisant le produit naturel [31]. On a une matière qui semble amorphe, et qui le reste, même par traction. Au contraire, si au lieu de polymériser de l'isoprène, on polymérise le chloroprène, de formule :



on a un dérivé qui a encore les propriétés du caoutchouc et qui donne par étirage, un diagramme de cristaux comme du caoutchouc naturel [32]. Les diagrammes de caoutchouc naturel et du polyprène chloré semblent différer seulement par les rapports des intensités des taches de diffraction. Ceci est dû à la substitution d'un atome de carbone par un atome de chlore plus lourd. L'explication de ces faits semble simple : Quand on polymérise de l'isoprène, aucune loi n'impose une répartition des groupes latéraux  $-CH_3$ . Ceux-ci, le long des chaînes moléculaires se mettent au hasard à droite et à gauche des chaînes sans régularité. Au contraire quand on a affaire à du chloroprène, le chlore, plus actif, impose sa place ; la liaison se fait toujours suivant le mode « cis » ; la structure devient régulière ; de sorte que l'on peut trouver un diagramme de rayons X fait de taches.

### Les protéïdes.

La fibroïne de la soie a été étudiée par MEYER et MARK [33]. En tous points, la structure de la fibroïne est calquée sur celle de la cellulose. La mesure de la période de translation le long de l'axe

de fibre a tout de suite donné 7 Ång., c'est-à-dire la longueur de l'unité de structure de la chaîne peptidique. Le fait que l'hydrolyse de la soie donne surtout les deux premiers acides aminés, a conduit MEYER et MARK à vérifier qu'à partir des dimensions des deux chaînons alanine et glycine, on pouvait rendre compte des écartements réticulaires mesurés sur les clichés.

Cette méthode d'analyse a été poursuivie avec un succès remarquable par ASTBURY dans le cas de protéides beaucoup plus compliqués : celui des kératines. On a vu dans le premier chapitre, que dans ce cas, l'étude chimique ne renseigne que sur la composition des chaînes, mais rien ne permet de se former la moindre idée sur la façon dont ces éléments de structure sont assemblés et l'ordre dans lequel il faut les chercher.

C'est en s'aidant des renseignements fournis par les diagrammes de rayons X qu'ASTBURY a pu reconstruire en un schéma, le motif moléculaire de chératine à l'aide des matériaux isolés par l'hydrolyse. Ce schéma a été décrit en détail dans les divers mémoires d'ASTBURY, il a été succinctement esquissé dans le chapitre précédent [34, 35].

C'est toujours la même méthode que le cristallographe utilise dans la recherche de ces structures : On analyse dans les différentes directions les dimensions des édifices moléculaires qui forment les cristaux. Connaissant les éléments de structure par l'analyse chimique, on calcule les encombrements de ces éléments à partir de données sur les rayons atomiques et quelques hypothèses simples telles que celle par exemple de la constance de l'angle entre liaisons autour d'un atome de carbone. Le travail est alors de placer les éléments dont on dispose pour que d'après leur arrangement on puisse rendre compte des écartements réticulaires trouvés.

Par exemple, dans la chératine, on trouve que les chaînes peptidiques doivent être parallèles à l'axe de fibre des poils ; c'est seulement après avoir analysé complètement la structure du corps nouveau, la cystine, qu'ASTBURY a pu affirmer que les restes de cystine se plaçaient entre les chaînes peptidiques principales et rendre ainsi compte des distances trouvées, séparant entre elles ces chaînes peptidiques [34].

C'est en somme un véritable travail de synthèse auquel se livre le cristallographe pour faire, à partir des modèles des éléments de structure, le schéma d'un édifice moléculaire complexe. Dans

ce travail de construction d'un modèle de complexe moléculaire, le chercheur est guidé par le contrôle des dimensions que l'on peut, à chaque pas, calculer sur le modèle et mesurer sur les clichés de diffraction.

Dans le cas des protéides cristallisées, comme dans le cas de la cellulose, ce sont les éléments constitutifs qui se placent côte à côte régulièrement et c'est à la régularité de distribution de ces éléments que sont dus les diagrammes de rayons X.

*En résumé* : quand par des méthodes chimiques ou physiques, on peut définir sur un produit le poids moléculaire d'un composé à longue chaîne normale (dérivés paraffiniques normaux, acétates et éthers de polyoxyméthylène) on peut toujours mettre en évidence, dans les cristaux, par les diagrammes de rayons X, l'existence d'une période de translation qui est le témoignage d'une longueur définie de la chaîne moléculaire.

Au contraire, quand les méthodes physiques et chimiques ne mettent en évidence aucune propriété moléculaire nette et définie, on ne trouve pas davantage, par l'étude cristallographique, une longueur caractérisant une chaîne moléculaire. Il faut alors considérer que l'on a affaire à des cristaux mixtes formés par des molécules de différentes longueurs. Dans ce dernier cas la régularité de distribution spatiale tient alors à ce que les groupes constitutifs des chaînes ou des complexes moléculaires se rangent côte à côte : les réseaux cristallins qui diffractent les rayons X sont formés de ces éléments constitutifs.

Dans tout ce chapitre on n'a eu affaire qu'à des composés dont les molécules avaient la forme de longues chaînes linéaires, ou d'associations de chaînes disposées parallèlement les unes aux autres.

Les études chimiques, dans certains cas favorables, ont pu s'étendre à des molécules formées de chaînes ramifiées ; c'est le cas par exemple de la chimie des dérivés aliphatiques qui est très loin de se borner aux chaînes normales ! Mais même, dans ce cas, l'étude des structures des molécules à chaînes ramifiées est entièrement à faire ! Aucune esquisse n'est même actuellement ébauchée.

Parmi les cas comprenant des enchaînements de groupes plus complexes que de simples chaînons —  $CH_2$  —, il convient de rappre-

ler celui des bakélites. Mais la structure ne peut même pas être étudiée, car ces corps fournis par l'industrie, ne sont jamais préparés à partir de molécules simples et de corps purs. On part toujours de mélanges plus ou moins complexes de phénols. Peut-être y aurait-il un espoir de résoudre ce problème si on partait d'un phénol pur et et de formol également pur.

Peut-on trouver une raison du grand succès réservé aux études des structures en chaînes linéaires, tandis que les composés à chaînes ramifiées et à structure complexes restent totalement inconnus ?

Il faut voir là une conséquence de la très grande dissymétrie imposée nécessairement aux édifices cristallins, par la dissymétrie des enchainements moléculaires linéaires.

Ainsi, par exemple, le fait pour les dérivés normaux des paraffines de cristalliser en couches, a tout de suite permis de séparer sur les diagrammes les interférences qu'il fallait relier aux longueurs des molécules ; également, celles dues aux dimensions latérales ont été identifiées tout de suite.

De même, c'est une chance très grande que la nature offre, orientés sous forme de fibres, les cristallites de cellulose et des protéides tels que la soie, les kératines. Cette orientation est très certainement due à la très grande anisotropie des édifices moléculaires. Sitôt que les édifices moléculaires perdent un caractère trop net d'anisotropie, dans les assemblages cristallins que forment ces molécules, on ne peut plus aussi facilement reconnaître les éléments cristallographiques correspondant à des éléments particuliers des molécules.



## CHAPITRE III

### Comment se présentent les réactions des corps fortement polymérisés ?

---

Telle est la question qui se pose après la description, dans le chapitre précédent, du schéma général des édifices moléculaires constituant les polymères de groupes simples.

Nous ne nous occuperons que du cas où les édifices sont linéaires, ou formés de chaînes parallèles. On n'a pu, en effet, étudier la structure des molécules que dans le cas où cette structure est fortement anisotrope et impose aux cristaux des formes particulièrement dissymétriques.

Le diagramme de rayon X est généralement utilisé en chimie, comme une pièce d'identité d'une phase solide. C'est un *invariant* qui se conserve tant qu'on est en présence de cette phase. On conçoit que le diagramme de rayons X, utilisé de la sorte avec les polymères supérieurs, puisse être d'une aide efficace. Dans le cas le plus simple des paraffines, les diagrammes de rayons X ont été, pour PIPER et ses collaborateurs, du plus précieux secours. Ces auteurs ont cherché à identifier les produits à longues chaînes extraits des fourrages et des pommes. Ils ont montré que les seules données physiques ne suffisaient pas à identifier avec sûreté une espèce définie : cela par suite du phénomène d'isomorphisme ; par contre en se servant des données cristallographiques résultant des examens aux rayons X, PIPER et ses collaborateurs [19] purent mener à bien leur travail.

Ceci est un résultat extrêmement important, à la fois du point de vue chimique — car il s'agit du problème de la séparation et de l'identification d'espèces chimiques — et du point de vue biologique.

Dans le cas plus compliqué des polymères de groupes molécu-

laire complexes (polysaccharides, protéides), grâce aux diagrammes de rayons X, on a pu classer, en premier lieu, un grand nombre de substances naturelles, et ensuite de nombreuses réactions affectant les divers édifices moléculaires.

Ainsi toutes les celluloses se révèlent comme étant composées de la même substance. La seule différence qui existe entre des échantillons de diverses provenances est dans l'angle de fluctuation des cristallites autour de l'axe d'orientation. Cet angle est de quelques degrés dans le lin ;  $8^{\circ}$ , dans la ramie ;  $21^{\circ}$ , dans le coton. D'après les études morphologiques de L. BALLS [26,27], on admet que les cristallites sont enroulés en spirale autour de l'axe de fibre. L'angle de fluctuation devient l'angle de l'hélice.

Les diagrammes de rayons X ont toujours été d'un grand secours dans les études sur la synthèse du caoutchouc à partir de l'isoprène ou du chloroprène [31 et 32].

Enfin, on peut citer la classification des tissus de protection retrouvée par Th. C. MARWICK, dans le laboratoire de W. T. ASTBURY [35], par un examen des kératines. Les cornes, les poils, les piquants de hérisson, de porc-épic, toutes les chératines venant des mammifères, sont toutes formées de la même substance, et c'est cette substance qui constitue les cheveux humains ou la laine. Au contraire toutes les plumes des oiseaux, les écailles des reptiles et des tortues, sont identiques et forment une autre famille de composés, différente des poils. Il est curieux de retrouver ainsi la parenté étroite entre les reptiles et les oiseaux.

Quand on fait une réaction avec une substance telle qu'un polysaccharide ou un protéide, il se peut que le réseau caractérisant la substance reste inaltéré, même si l'aspect de la matière change totalement. Dans ce cas le diagramme de rayons X reste le même. C'est ce qui se passe, par exemple, quand on attaque la cellulose par les acides dilués. On est alors obligé de rapporter les phénomènes observés à autre chose qu'à une modification de l'édifice cristallin constituant la substance.

Mais dans la plupart des cas, il y a modification de l'édifice moléculaire ; c'est alors que l'on peut se demander comment se présentent les réactions des corps polymères ?

Pour répondre convenablement à cette question, il convient de commencer par décrire ce qu'on observe dans le cas des paraffines normales. Nous avons parlé, dans le chapitre précédent, de la

structure stratifiée des dérivés paraffiniques. Nous n'avons pas spécifié s'il s'agissait de paraffines, d'acides ou d'autres dérivés. C'est que *cette structure stratifiée est essentiellement la même, quel que soit le groupe terminal*. La seule influence d'un groupe actif est d'associer deux couches de molécules l'une sur l'autre en une couche dimoléculaire. Les diagrammes de rayons X que donnent des cristaux d'acides gras, par exemple, sont très analogues à ceux que donne une paraffine. Si l'on met à part l'accouplement des deux couches, les seules différences tiennent seulement aux pouvoirs réflecteurs différents des atomes d'oxygène et de carbone formant les groupes terminaux, et aussi à de légères variations dans l'épaisseur des couches moléculaires, variations dues aux différences de rayons atomiques. Les distances latérales entre molécules restent à peu près identiques dans toutes les familles des dérivés paraffiniques normaux.

Ces structures stratifiées en couches de molécules juxtaposées tiennent certainement à *la très forte dissymétrie des molécules*. Celles-ci ont en effet une forme de bâtonnets ; et *c'est cette forme particulière qui impose la structure de l'assemblage*. Donc, dans ce cas des dérivés paraffiniques, par substitution des groupes terminaux, on ne change rien aux distances latérales entre molécules. On altère seulement l'épaisseur des couches moléculaires. En d'autres termes, *les réactions de substitution sur les groupes terminaux conservent la structure de l'édifice cristallin*.

Cette grande dissymétrie des molécules paraffiniques confère un grand nombre d'autres propriétés remarquables aux édifices cristallins qu'elles forment. La cohésion de ces édifices, par exemple, est extrêmement différente suivant les directions d'observation. Le clivage des cristaux le long des couches mono- ou di-moléculaires, est très facile : ces couches reposent les unes sur les autres par des groupements  $-CH_3$  ; la neutralité de ces groupes fait que la cohésion entre couches est extrêmement faible. Par contre, dans les couches où les molécules sont juxtaposées côte à côte, les liaisons sont beaucoup plus solides. Même dans les paraffines fondues, cette cohésion des molécules s'exerçant latéralement, maintient celles-ci juxtaposées ; on ne peut en effet interpréter les diagrammes de rayons X que donnent les paraffines liquides qu'en supposant les molécules maintenues en petits paquets les unes à côté des autres. On a vu que dans les mélanges cristallisés de paraffines,

c'est encore la juxtaposition des molécules qui est conservée. C'est à cette grande anisotropie des édifices cristallins que sont dues les propriétés remarquables de plasticité des cristaux de paraffine ou de tout autre dérivé aliphatique à longue chaîne normale.

Dans le courant de ce travail, quand nous comparerons la fusion d'une paraffine à la gélatinisation d'une nitrocellulose et que nous chercherons à généraliser les propriétés des matières plastiques, nous reviendrons sur les anisotropies des cristaux organiques aliphatiques.

Cette grande dissymétrie qui constitue un caractère si important des molécules paraffiniques normales est considérablement accentuée dans le cas des chaînes moléculaires de polysaccharides ou de protéides. C'est à cette forme de chaîne très longue que sont dues les formes allongées des cristallites. Dans le cas des dérivés paraffiniques, la forme de la chaîne impose aux molécules une tendance à se juxtaposer côte à côte avec une cohésion très forte : On retrouve, considérablement accrue, cette même tendance dans les cristallites de cellulose ou de protéides. Il est difficile d'expliquer cette relation qui semble exister d'une manière tout à fait générale, entre une forme allongée des molécules et leur tendance à s'associer côte à côte. On peut cependant donner du phénomène une image simple, en considérant, par exemple, des allumettes que l'on secoue dans une boîte. Les allumettes, de par leur forme, se groupent toutes les unes contre les autres, toutes parallèles. Certes, quand il s'agit de la cellulose ou des protéides, il y a sûrement d'autres raisons d'ordre physiologique, qui sont la cause de l'arrangement des molécules en fibres.

Cette très forte cohésion des molécules formées par de très longues chaînes, dans des directions perpendiculaires à leur élongation, est mise en évidence d'une manière remarquable par la façon dont se font certaines réactions sur les fibres naturelles. Nous voulons parler de ces réactions qui se font en conservant l'état solide et sans détruire le moins du monde la texture de ces fibres.

Dans les réactions où les fibres sont détruites, on peut toujours vérifier qu'il y a hydrolyse, donc coupure des chaînes, ou des édifices moléculaires, en molécules plus petites.

Les réactions qui conservent les assemblages fibreux des molécules à longues chaînes peuvent être divisées en deux groupes : celles qui intéressent les extrémités des chaînes ; et celles qui inté-

ressent les groupes actifs qui s'échelonnent le long des chaînes.

Si l'on considère la cellulose, par exemple, au premier type de réactions correspond la formation d'hydro-, d'oxy-celluloses, ou encore la fixation d'azote par l'action de la phényl-hydrazine. Ces réactions sont très difficiles à étudier du point de vue chimique : M. CHAMPETIER, dans son exposé général [8], précise tous les écueils qu'on rencontre. *Par des recherches sur les structures cristallines, on ne peut pas espérer mettre en évidence de telles réactions, puisque les extrémités des chaînes ne sont pas coordonnées en des plans réticulaires.*

Le second groupe de réactions est de beaucoup le plus important. Dans le cas de la cellulose, il y correspond la nitration, la méthylation, en un mot, toutes les réactions du groupe — *OH*. Le mécanisme de telles réactions est extrêmement important. Ce sont ces réactions, qui lorsqu'elles conservent la structure fibreuse, ont été appelées par les divers auteurs *des réactions « topochimiques »*.

A la vérité, dans un tel exposé général, il est difficile de dire exactement comment se présentent ces réactions conservant la structure fibreuse. Trop peu d'entre elles ont été étudiées. C'est MEYER et MARK, dans leur premier mémoire sur la cellulose, qui, les premiers, ont décrit ces réactions [24]. Partant du schéma qu'ils avaient donné de la cellulose, ils ont imaginé le mécanisme de toutes les réactions dont la cellulose pouvait être le siège. Après ce mémoire de MEYER et MARK, il restait à préciser toutes les modalités de ces réactions topochimiques.

Au premier examen il semble que ces réactions soient de deux sortes :

- 1° celles qui ont pour résultat un changement de réseau cristallin : c'est le cas, par exemple, de la méthylation, de la nitration de la cellulose ; de la fixation sur ce corps de la soude, des amines ;
- 2° les réactions au cours desquelles un certain réseau cristallin se modifie d'une manière continue.

Le problème qui se pose dans le premier cas est en premier lieu de nature chimique : il faut rechercher les conditions de formation de la phase nouvelle que l'on veut obtenir ; en second lieu il convient de rechercher la structure du composé.

Dans le deuxième cas, le problème chimique revient à l'étude de la formation de cristaux mixtes.

Pour mieux comprendre, il convient de choisir quelques exemples.

Dans une certaine mesure la nitration entre dans cette catégorie de réactions. L'équilibre entre le bain de nitration et les fibres nitrées est représenté par un diagramme triangulaire (Dans la seconde partie, à la page 76, chapitre II, on décrit ce diagramme). On sait qu'il suffit de se placer en un point convenablement choisi de ce diagramme pour avoir une nitrocellulose d'une composition donnée. La composition du bain fixe la composition du produit nitré final. (A condition, bien entendu, de laisser les fibres et le bain en contact pendant un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint.) Ce fait, que l'on peut avoir une composition variant d'une façon continue pour le dérivé nitré, et cela pour des compositions de bain variant également d'une manière continue, conduit à assimiler une nitrocellulose à des cristaux mixtes entre de la trinitrocellulose et, soit un dérivé moins nitré, soit la cellulose elle-même. Par la suite, nous montrerons que ces cristaux mixtes contiennent une nitrocellulose voisine de la dinitro).

L'hydratation de la cellulose conduit à des remarques analogues. M. CHAMPETIER a montré [4] que dans un milieu aqueux, l'eau se fixe chimiquement sur la cellulose à raison de une molécule par groupe  $C_6$  dans la cellulose mercerisée ; et une molécule par couple de groupe  $C_6$ , dans la cellulose native. On devrait s'attendre à trouver une tension de vapeur correspondant à la dissociation de cet hydrate : cela n'est pas ; la quantité d'eau contenue dans un échantillon de cellulose est une fonction régulièrement croissante de la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère au-dessus des fibres. Ceci ne peut s'expliquer que si l'on suppose que la phase hydratée n'existe pas à l'état de phase séparée en présence de la cellulose. Il y a des cristaux mixtes entre cette phase et la cellulose (1).

---

(1) Il convient de préciser ce qu'on appelle « phases séparées ». La règle des phases permet le décompte des phases coexistantes, connaissant le nombre des constituants d'un système chimique, et la variance, que l'on détermine expérimentalement. Cette règle des phases n'est valable qu'autant que l'on peut négliger les phénomènes superficiels, c'est-à-dire que, pratiquement, elle est valable lorsque les phases apparaissent sous la forme de cristaux assez gros pour que les énergies superficielles soient négligeables devant les énergies mises en jeu par les transformations chimiques.

Dans le cas où on a des cristaux d'une certaine grosseur on peut observer

Il doit en être de même dans tous les protéides qui absorbent la vapeur d'eau (on peut tout au moins le supposer, bien qu'aucune étude sérieuse analogue à celle de CHAMPETIER sur la cellulose n'ait été faite dans le cas d'aucun protéide). On peut encore citer l'exemple de l'hydratation des nitrocelluloses, étudiée par M. DEMOUGIN [54]. Il y a certainement fixation chimique d'eau sur les groupes —  $OH$  non éthérifiés. Mais dans ce cas, pas plus que dans celui de la cellulose, les courbes d'hydratation ne mettent en évidence une tension de vapeur fixe correspondant à la dissociation des groupes —  $OH.H_2O$ . C'est que, à aucun moment, on ne peut avoir sous forme de phases séparées le mélange nitrocellulose et nitrocellulose-eau. Dans toute la partie rectiligne des courbes de M. DEMOUGIN, on a des cristaux mixtes entre ces deux composés.

Nous avons parlé de cristaux mixtes ; mais comment peut-on se les représenter ? C'est un problème de structure dont il est facile de se rendre compte.

Dans le réseau cristallin de la cellulose, par exemple, il est très facile d'imaginer la fixation de l'eau sur les groupes —  $OH$ . M. CHAMPETIER a souligné le fait que l'entassement des chaînes moléculaires dans la structure de la cellulose est très lâche et que les groupes oxhydriles de deux chaînes voisines sont séparés par un espace suffisant pour qu'il s'y glisse des molécules d'eau. Dans l'édifice constituant chaque cristallite peut donc s'insérer une quantité d'eau dépendant de la tension de vapeur dans l'atmosphère entourant les fibres ; inversement la tension de dissociation de cette eau est d'autant plus grande qu'il en est entré davantage en combinaison. Il en est de même dans le cas de l'hydratation des nitrocelluloses.

Le cas de la nitration sera étudié en détail dans la suite de ce travail.

Dans le cas des protéides, ASTBURY a pu préciser l'action de la vapeur d'eau et de la soude diluée sur la structure des kératines.

---

si l'on fait un examen aux rayons X, les diagrammes superposés caractérisant chaque phase séparément.

Dire que l'hydrate de cellulose n'existe pas à l'état de phase séparée en présence de la cellulose, cela signifie seulement qu'on ne peut pas avoir juxtaposés une partie de la cellulose anhydre et le reste à l'état hydraté. L'eau selon toute vraisemblance, se répartit uniformément dans toute la masse de la matière fibreuse.

On y reviendra également en vue de comparaisons avec la nitro-cellulose.

On se rend compte que dans l'étude de ces réactions topochimiques, dans un cas comme dans l'autre, *un problème important est celui de la détermination des structures*. A ces structures, on peut ensuite ramener les phénomènes observés.

Il conviendrait d'examiner maintenant, comment, du strict point de vue de la structure, se présentent les réactions topochimiques ; autrement dit comment se pose le problème de la structure d'un produit dérivé d'une réaction topochimique ?

Lorsqu'une modification chimique, ou un processus physique, affecte un composé polymère fibreux et donne un dérivé qui conserve l'état fibreux, *on peut affirmer que la structure de ce dérivé ne doit différer de celle du composé initial que par des modifications laissant intact le schéma général de cette structure*.

En effet un groupement fondamentalement distinct des éléments de structure marquerait un déchainement préalable de ces éléments, alors que les fibres demeurent intactes.

Du fait de la très grande dissymétrie des structures considérées, *on peut toujours distinguer, dans les modifications que l'on impose, soit par réaction chimique, soit par des processus physiques (dissolution par exemple) des éléments qui sont affectés, et d'autres qui restent inchangés*. On conçoit donc que la comparaison des caractères structuraux permette de *classer* les modifications que l'on peut apporter dans un certain réseau cristallin. Cette classification peut être d'un grand secours dans la chimie des composés polymères, chimie ordinaire et colloïdale.

Trop peu d'exemples de réactions topochimiques ont été étudiés à fond. Ces principes généraux esquissés sont plutôt énoncés *a priori* que comme conséquences d'observations ou d'expériences faites dans des conditions bien déterminées. On peut cependant les considérer comme une généralisation des propriétés des chaînes paraffiniques ; dans le premier chapitre de la seconde partie de ce travail nous examinerons en détail ce qui a été acquis jusqu'ici dans le cas de la cellulose. Nous verrons que ces principes se trouvent parfaitement vérifiés. Enfin dans la suite, nous étudierons la nitration de la cellulose. Cette réaction peut être considérée comme réalisant, en un seul exemple, les deux types de réactions topochimiques que nous avons distingués.

En effet, on change de réseau cristallin quand on passe de la cellulose à une nitrocellulose voisine de la dinitrocellulose ; puis à partir de là, jusqu'à un taux d'azote voisin de 12,6 %, le réseau spatial ne change pas ; on est — du point de vue de la structure — dans un domaine de cristaux mixtes ; puis quand on est au voisinage de la trinitrocellulose, pour un taux d'azote de 12,90, il y a de nouveau changement de réseau cristallin. Ce phénomène de nitration nous fournira l'occasion de décrire en détail ce que peut être une réaction topochemique. Nous étudierons aussi comment l'acétone agit sur la nitrocellulose et nous verrons là, un autre exemple de réaction dans laquelle la structure est conservée. Nous assisterons également à l'effondrement de la structure cristalline de la nitrocellulose par suite du phénomène de « gélatinisation ». Enfin, nous rechercherons les conditions d'une recristallisation de la nitrocellulose à partir d'une solution acétonique. Toutes les fois que l'occasion se présentera nous comparerons ce que nous trouverons avec les résultats acquis par d'autres auteurs dans d'autres domaines et ainsi nous pensons donner comme conclusion à notre travail un appui plus solide aux descriptions données plus haut, de la réaction « topochemique ».



## RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE

---

Au cours de cet exposé général sur les corps polymères nous avons montré, en un premier chapitre, comment se présente le problème du point de vue chimique.

Dans le second chapitre, nous avons rappelé ce qu'on avait pu vérifier des structures moléculaires postulées par les chimistes. Les caractères essentiels des corps polymères sont en relation immédiate avec la grande dissymétrie des molécules formées de chaînes. (Ces chaînes sont, on le rappelle, libres ou reliées entre elles pour former des complexes moléculaires.)

Enfin, dans un troisième chapitre, on a cherché à se représenter les caractères des réactions sur les corps polymères. Au cours de ces réactions, le schéma général des structures se conserve. Les processus des modifications sont encore trop peu connus pour qu'on puisse avancer les principes généraux suivant lesquels se font les réactions topochimiques. On n'a pu que donner quelques grands traits dont la vérité semble évidente. Il reste maintenant à accumuler des exemples. Il reste à déterminer en détail, dans le plus grand nombre de cas possibles, le mécanisme des réactions topochimiques.



## DEUXIÈME PARTIE

# STRUCTURE DES NITROCELLULOSES

---

### CHAPITRE I

## Remarques sur la structure de la cellulose et de ses dérivés.

---

### a) Discussion de la structure de la cellulose.

Dans la première partie de ce travail, on a décrit comment il fallait s'imaginer la texture d'une fibre de ramie à partir des cristallites de cellulose (page 39). On a également décrit la structure de ces cristallites formés de chaînes moléculaires de groupes glucose.

Nous voulons, ici, exposer avec plus de détail ce qu'on sait de « la structure de la cellulose » déterminée par les rayons X ; nous chercherons, en particulier, à faire la discrimination entre ce qui est formellement établi sur une base expérimentale, et la part de l'imagination.

Des arguments d'*ordre chimique* ont conduit HAWORTH et ses élèves à supposer que la cellulose est un enchaînement de groupes glucose. La liaison entre l'un de ces groupes et le suivant se fait en 1-4 ; c'est la même liaison qui unit les deux restes  $[C_6H_{10}O_5]$  dans le cellobiose. S'appuyant sur ce que donne l'hydrolyse de la cellulose, HAWORTH conclut que la chaîne moléculaire est faite de groupes cellobiose se déduisant les uns des autres par translation. Il précise même que pour que cela soit possible, il faut que chaque groupe glucose soit tourné de  $180^\circ$  par rapport au précédent (Voir 1<sup>re</sup> partie, page 17, le rappel des arguments de HAWORTH).

Dans la première partie de notre exposé, nous avons souligné combien était homogène la systématique de HAWORTH et avec quel

ensemble se classaient et s'ordonnaient tous les « sucres » depuis les plus simples jusqu'aux polysaccharides, lesquels, du point de vue chimique, semblent les substances les plus rébarbatives que l'on puisse imaginer.

C'est dans le cadre de cette systématique que s'est édifiée la structure de la cellulose, telle que l'ont imaginée des chimistes. Au point où HAWORTH conduit nos connaissances, il faut comparer la valeur de la structure ou des structures qu'il propose, à celle que WERNER attacha aux schémas polyédriques des ions complexes, ou à celle du schéma de l'anneau benzénique proposé par KEKULE.

Dans le cas de la cellulose, comme dans la plupart des autres exemples, où par les rayons X on a cherché la structure des cristaux, on s'est appliqué à *retrouver* à travers les données expérimentales quelque chose de ce qu'on avait postulé sur les structures.

Les données expérimentales que fournit la cristallographie moderne sont :

- 1<sup>o</sup> des données géométriques (répétitions, et relations de symétrie ; périodes de translation) ;
- 2<sup>o</sup> des données physiques sur le pouvoir diffusant des atomes ou de certains groupements d'atomes (Indices de réfraction, activité optique, etc... Relations d'intensités des réflexions de rayons X). La théorie d'EWALD unifie tout ce que l'on peut connaître de la résonance qui s'établit entre la structure périodique de la matière cristallisée et les radiations de différentes longueurs d'onde.

Le travail d'élaboration d'une structure consiste en général à chercher un schéma qui accorde toutes les données expérimentales relatives au corps qu'on étudie. Lorsque les études chimiques ont conduit à un schéma moléculaire satisfaisant pour des chimistes, le premier souci est de voir comment ce schéma s'accorde avec les relations de symétrie trouvées dans les cristaux et comment les encombrements moléculaires supposés d'après le schéma, correspondent aux dimensions mesurées du cadre géométrique offert à la matière et constitué par le réseau de translation du cristal.

C'est ce travail qu'ont fait MEYER et MARK avec la cellulose en partant du schéma d'HAWORTH. C'est également celui que nous avons décrit comme le travail d'ASTBURY cherchant à faire la synthèse d'un schéma des kératines (Se reporter 1<sup>re</sup> partie, page 42).

Quand on dispose un petit paquet de fibres de ramie perpendiculairement à un faisceau cylindrique de rayons X monochromatiques (dimension du collimateur limitant le faisceau : 0,4 mm. ; Rayonnement  $K\alpha$  du cuivre  $\lambda = 1,537$ ) on obtient, sur un film cylindrique le diagramme (a) de la planche I. (Longueur de la circonférence du cylindre sur lequel était enroulé le film : 240 mm. ; soit 2 mm. pour  $3^\circ$ .) C'est ce diagramme qui a été observé pour la première fois par HERZOG (22 et 23). C'est ce qu'on appelle un « diagramme de fibres ». Il est d'un type identique à ce que donne un cristal unique que l'on fait tourner autour d'une rangée. L'interprétation de ces diagrammes est aujourd'hui classique. Nous rappellerons seulement que le caractère essentiel des diagrammes de fibres est que toutes les taches forment des alignements horizontaux. Les distances qui séparent ces alignements sont en relation très directe avec la période de translation  $\delta$  le long de la « rangée » autour de laquelle tourne le cristal, ou le long de l'axe de fibre.

Les relations reliant  $\Delta_n$  et la période  $\delta$  sont :

$$\Delta_n = 2 R \tan \mu \quad \text{et} \quad \sin \mu = \frac{n\lambda}{\delta}$$

$R$  = rayon de la chambre cylindrique.

Sur le diagramme de ramie, on mesure donc directement la longueur de l'axe  $b$ , celui-ci étant l'axe de fibre le long duquel sont



FIG. 1. — Schéma montrant la disposition des taches de diffraction dans un diagramme de fibre ou de cristal tournant.

allongées, dans les cristallites, les chaînes moléculaires de résidus de glucose. La période de translation  $b$  est trouvée égale à  $10,4 \text{ \AA}$ .

Or, partant du schéma de HAWORTH, on peut, connaissant les rayons atomiques du carbone et de l'oxygène, calculer la longueur d'un groupe cellobiose ; on trouve précisément que deux restes de glucose formant un chaînon cellobiose doivent avoir pour longueur  $10,4 \text{ \AA}$ .

On prouve donc ainsi que l'unité de translation le long de la chaîne moléculaire de cellulose est formée de deux groupes glucose. Est-ce à dire que cette unité est le cellobiose, comme l'affirme HAWORTH ? Nous répondrons tout à l'heure à cette question. Auparavant disons que le repérage précis des positions des taches sur chaque alignement permet de trouver les autres paramètres d'une maille unité ; on peut en somme définir complètement un réseau spatial de translation auquel on peut rapporter toutes les taches observées : ce réseau caractérise les cristallites de cellulose. En particulier les taches équatoriales donnent immédiatement les équidistances des plans en zone avec l'axe de fibre ; c'est-à-dire des plans qui passent par l'axe  $b$  parallèle aux chaînes moléculaires (En particulier, parmi ces taches équatoriales se trouvent le plan parallèle aux axes  $a$  et  $b$ , de notation (100) et le plan parallèle à  $b$  et  $c$ , de notation (001). Nous rappellerons que d'après les travaux de MEYER et MARK, complétés et précisés par ceux de ANDRESS, le réseau de translation des cristallites de cellulose est monoclinique. Le plan de symétrie des ( $a$ ,  $c$ ) est perpendiculaire à l'axe de fibre  $b$ . Les longueurs des axes  $a$  et  $c$  sont :

$$a = 8,18$$

$$c = 7,78$$

L'angle  $\beta$  entre ces deux axes est  $84^\circ$  (Ref. 24, 25 et 36). Le nombre de groupes glucose contenus dans cette maille élémentaire est  $N = 4$  (soit encore 2 groupes cellobiose).

MEYER et MARK, puis ANDRESS, affirment en outre que le groupe de recouvrement auquel appartient la cellulose est  $C_2$ . Ce qui implique la répétition des anneaux de glucose par des mouvements hélicoïdaux autour d'axes d'ordre 2. *L'unité de structure, c'est-à-dire l'élément à partir duquel on forme l'ensemble du cristal, est le reste de glucose, et non pas le groupe cellobiose.* Ceci revient à dire que si l'on considère la chaîne moléculaire formée de groupes glucose tous déduits les uns des autres par un mouvement hélicoïdal d'ordre 2 autour de l'axe  $b$ , le groupe  $MN$  est identique au groupe  $KL$  (à une orientation de  $180^\circ$  près).

Le long d'une chaîne moléculaire la translation correspond à deux fois l'unité de glucose ; mais c'est tout ce qui apparaît du groupe cellobiose postulé comme unité fondamentale à partir de laquelle serait bâtie la cellulose. Il en serait différemment si les

axes hélicoïdaux n'existaient pas. (C'est-à-dire si le groupe de recouvrement n'était pas  $C_2$ .) Dans ce cas l'unité de structure serait un groupe de deux anneaux de glucose ; on pourrait alors dire que la cellulose est faite de cellobiose.

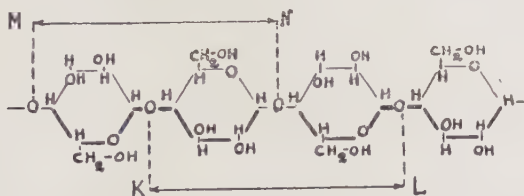


FIG. 2. — Schéma de la chaîne moléculaire de cellulose rendant compte des orientations des groupes glucoses.

Ayant trouvé le réseau de translation caractérisant un cristallite de cellulose, il faut maintenant placer les chaînes moléculaires dans

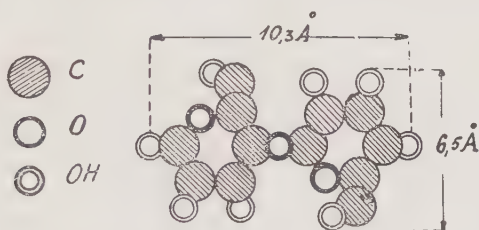


FIG. 3a. — Schéma du groupe collobiose d'après HAWORTH montrant l'encombrement spatial d'un tel groupe.

ce réseau et montrer que les dimensions trouvées pour la maille sont en bon accord avec l'encombrement que l'on peut calculer à

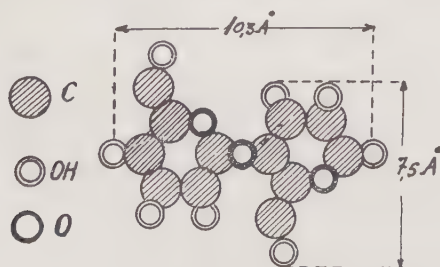


FIG. 3b. — Schéma du groupe collobiose modifié par MEYER et MARK.

(Figures extraites du Mémoire de MEYER et MARK,  
Ref. 24 et 25.)

partir du schéma admis et des valeurs des rayons atomiques. La figure 3 représente le groupe cellobiose suivant HAWORTH ; on donne ses deux dimensions principales. Dans la figure 4 on a représenté le réseau des  $(a, c)$  dans le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe des chaînes moléculaires (On remarque que les axes  $a$  et  $c$

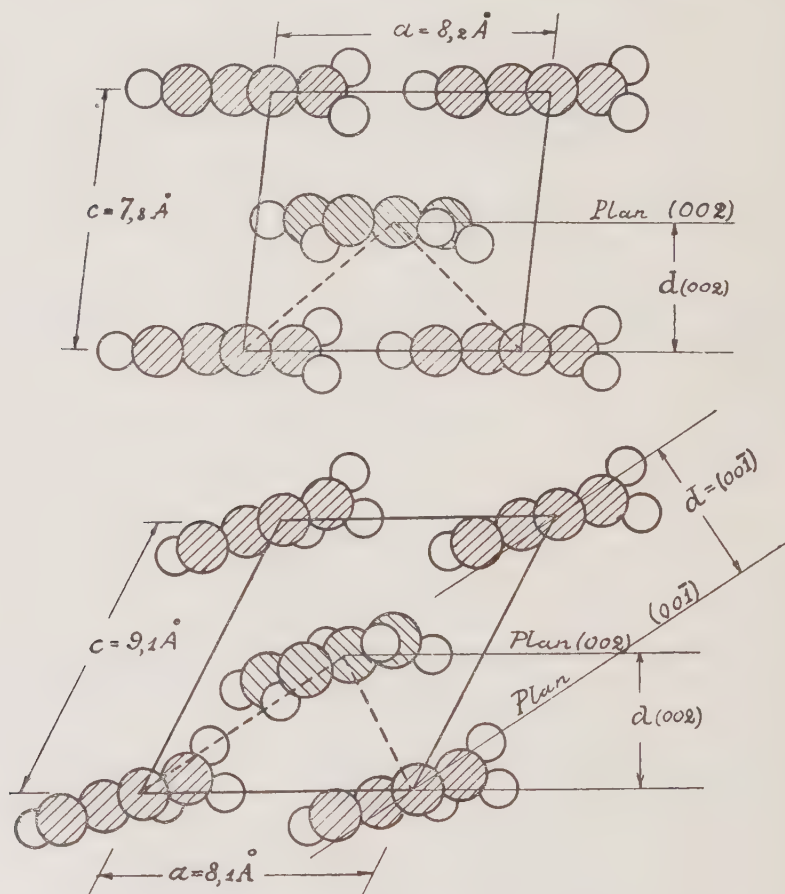


FIG. 4 et 5. — Schéma des mailles de la cellulose native et mercerisée. Projection sur le plan de symétrie.  
(Figures extraites du Mémoire de ANDRESS, Ref. 36 et 37.)

sont presque normaux l'un sur l'autre). Pour rendre compte au mieux des particularités des figures de diffraction obtenues, MEYER et MARK supposent les chaînes moléculaires dans la cellulose native placées de telle sorte que les plans des anneaux de glucose soient dans les plans (002). La disposition des fibres dans la maille est

représentée dans la figure 4. On se rend compte de l'encombrement des chaînes moléculaires projetées sur le plan perpendiculaire à leur axe. Les relations entre l'encombrement des éléments de la structure et les dimensions de la maille sont donc satisfaites. Il faut cependant noter que MEYER et MARK, afin de pouvoir rendre compte des intensités des réflexions, ont été conduits à légèrement déformer les unités de glucose par rapport au schéma de HAWORTH. La figure 3 *b* rappelle la modification apportée.

ANDRESS a vérifié et complété les résultats de MEYER et MARK. Il a même cherché à confirmer cette structure par le calcul des intensités de réflexion et la comparaison des résultats avec les intensités observées sur les diagrammes.

La cellulose mercerisée a été de même étudiée par MEYER et MARK, puis par ANDRESS [37]. Le réseau cristallin est aussi monoclinique. La longueur de l'axe de fibre qui définit la translation le long des chaînes moléculaires garde la même valeur, soit 10,4 Ång. Dans le plan de symétrie, les axes sont :

$$a = 8,14$$

$$c = 9,14$$

L'angle  $\beta$  entre ces deux axes est  $62^\circ \pm 1^\circ$ .

La transformation de la cellulose native en cellulose mercerisée se traduit par un déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres. La comparaison des schémas de la figure 4 et 5 rend parfaitement compte de la nature de ce changement.

En ce point, il convient de noter que, ni la structure du glucose, ni celle du cellobiose, n'ont été déterminées. Nous avons discuté l'hypothèse d'une pré-existence du cellobiose dans la cellulose ; nous venons de rendre compte des dimensions admises, dans la chaîne moléculaire de cellulose, pour les unités glucose. Il est évident que l'on ne pourra rien affirmer de définitif sur la filiation qui existe entre la cellulose et l'un ou l'autre des sucres simples, tant que les structures de ces derniers ne seront pas déterminées. Les comparaisons que l'on fait aujourd'hui ne sont que celles de dimensions mesurées dans la cellulose et celles calculées à partir d'un schéma de la molécule de glucose postulé par HAWORTH.

On peut cependant se demander ce qu'on a pu vérifier de la structure des sucres simples par des études cristallographiques.

*Le mannose* a été étudié par Th. C. MARWICK [38]. Cox a déter-

miné la structure de l'*arabinose*, du *xylose* [39]. Ces corps ont tous une molécule formée par un anneau très légèrement gauche d'épaisseur 4,5 à 4,6 Å. Sur les schémas des figures 6 et 7 on a noté les dimensions transversales adoptées pour ces différentes molécules. Le *méthyl-xyloside-β*, également étudié par Cox [39], possède un anneau plan. Seuls les atomes d'oxygène des groupes —*CHOH* sont, soit en dessus, soit en dessous du plan du cycle.

Le *mannoside méthylé-β* est connu sous deux formes. Cox et GOODWIN [40] ont montré que l'une de ces formes avait des caractères cristallographiques compatibles avec un cycle du type « hexose » ; l'autre forme était constituée par des molécules du type « pentose ». L'épaisseur de l'anneau hexose est de 4,5 Å. ; c'est-à-dire très légèrement inférieure à celle des cycles dans lesquels on n'a pas de substitutions.

Le glucose lui-même, a été étudié par MARK et HENGSTENBERG [41]. Dans cette même étude, on trouve également les données cristallographiques relatives au cellobiose et au fructose. Malheureusement, les auteurs ne suggèrent pas de structure possible pour ces 3 sucres particulièrement importants. Il semble cependant que l'anneau de glucose se présente dans les cristaux comme ayant une épaisseur de 4,99 Ång. (ce qui revient à considérer l'anneau comme ayant une forme gauche plus prononcée que celle des molécules décrites par Cox et par MARWICK). Les deux dimensions transversales de la molécule de glucose seraient de 7,44 dans la direction de la chaîne latérale et de 5,20 dans la direction perpendiculaire.

ASTBURY et MARWICK [42], dans une note, ont réuni toutes les valeurs numériques relatives aux sucres sur lesquels on a fait des

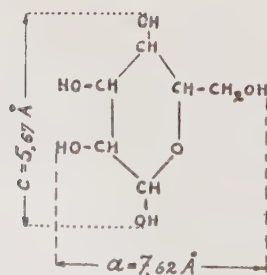
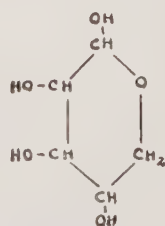


FIG. 6. — Mannose.



Espace occupé par  
une molécule :  
 $6,32 \times 5,62 \times 4,6 \text{ Å}^3$   
(Épaisseur = 4,6 Å).

FIG. 6 bis. — Xylose.

mesures. Ces auteurs montrent que tous les paramètres mesurés sont des multiples de trois facteurs simples : ceux-ci peuvent être

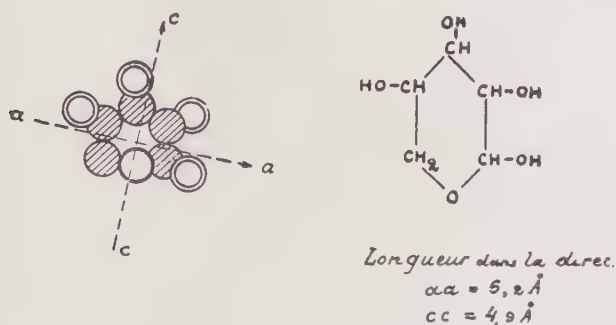


FIG. 7. — Formule et schéma de l'arabinose.

considérés comme les dimensions principales de l'anneau de glucose. Ces trois facteurs sont :

$x = 7,27$  long. dans la direction de la chaîne latérale —  $\text{CH}_2\text{OH}$ .  
 $y = 5,64$  dans une direction perpendiculaire à la première.  
 $z = 4,58$  épaisseur de la molécule.

Comme on le voit, ces dimensions recoupent très bien celles trouvées effectivement dans les quelques exemples où les auteurs ont pu aller assez loin dans la détermination des structures cristallines pour pouvoir déterminer la place qu'occupent les molécules dans le cadre constitué par le réseau de translation.

On peut même comparer cette épaisseur de l'anneau de glucose avec celle qu'on a trouvé pour des cycles d'autres types.

L'anneau de benzène dans l'hexaméthylbenzène est rigoureusement plan (aux erreurs expérimentales près). L'épaisseur de la molécule est de :  $5,34 \text{ \AA}$ .

Dans l'hexachloro- et l'hexabromo-benzène, l'anneau est légèrement gauche ; dans la direction normale au plan moyen, la molécule présente un encombrement voisin de :  $4 \text{ \AA}$ .

Un autre cas tout récemment étudié, où on a affaire à un cycle plan, est celui de l'acide ascorbique (vitamine C). Ce corps a été étudié par l'Ecole de HAWORTH et sa structure a été étudiée par Cox [43 et 44].

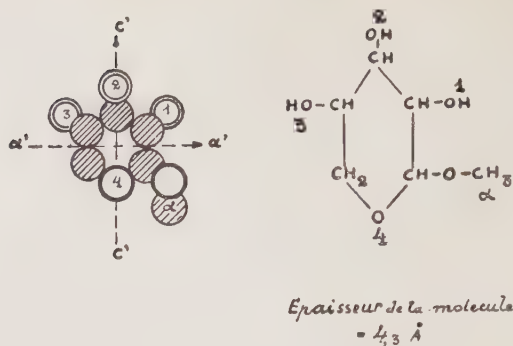


FIG. 8. — Formule et schéma de la molécule de méthyl-xyloside- $\alpha$ .

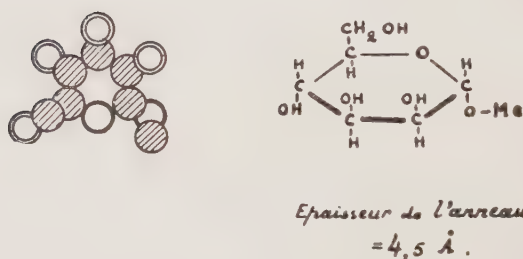


FIG. 9. — Schéma de la forme I du mannoside méthylé- $\alpha$ .

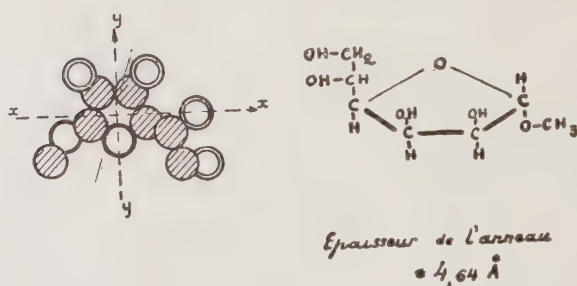
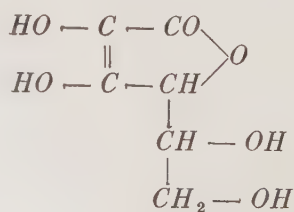
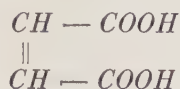


FIG. 10. — Forme II du mannoside méthylé en  $\alpha$  (cycle du type « furanose »)

L'acide ascorbique a pour formule :



L'encombrement de la molécule dans une direction perpendiculaire au plan du cycle est seulement de 3,6 Ång. Il faut donc supposer que toute la molécule est plane. On peut également rappeler que la molécule d'acide maléique :



a été trouvée telle que les quatre atomes de carbone sont dans un même plan. Dans la maille formée par les molécules dans les cristaux d'acide maléique, l'espace offert pour placer une molécule à plat est d'environ 4,5 Å.

Cette rapide analyse des résultats acquis nous assure donc que les dimensions déduites de mesures directes faites sur des sucres cristallisés légitime parfaitement les calculs faits à partir des schémas que HAWORTH a donné des sucres et des dimensions admises pour les atomes.

Nous verrons plus loin que la notion « d'épaisseur » de l'anneau de glucose prendra une importance toute particulière, car nous retrouverons cette dimension dans l'analyse cristallographique d'un grand nombre de composés de la cellulose.

Ayant ainsi essayé d'extraire des mémoires de MEYER et MARK, et de ANDRESS, ce qui constituait la suite des raisonnements établissant la « structure de la cellulose », on peut se rendre compte de la valeur de cette structure. Certes les diagrammes obtenus sont relativement peu riches en taches ; ces taches sont étalées ; sur chaque famille de plans réticulaires qui donnent des réflexions, on n'observe en général qu'un seul ordre, deux, au grand maximum. Ce sont là de mauvaises conditions pour établir une structure ; surtout si on se rappelle que dans un mémoire intitulé : *Sur la détermination des structures cristallines complexes* [45], W. L. BRAGG a montré que toute structure pouvait être déterminée : il suffit de se donner la peine d'analyser soigneusement l'intensité d'un nombre de taches suffisamment grand (W. L. BRAGG pensait aux silicates toujours très bien cristallisés et donnant des diagrammes toujours très riches en taches).

Mais plutôt que de considérer la structure de la cellulose comme établie à la façon de celle d'une substance cristallisée en beaux cris-

taux, il faut regarder les travaux de MEYER et MARK, et ANDRESS comme apportant des justifications extrêmement sérieuses à un schéma avancé par HAWORTH dans le cadre d'une systématique groupant tous les sucres et les polysaccharides. Ces justifications sont d'autant plus sérieuses qu'elles sont puisées dans un domaine tout différent de celui dans lequel travaillaient HAWORTH et ses collaborateurs. La structure de la cellulose appuyée sur des bases cristallographiques justifie, du même coup, tout un ensemble de représentations formulées par les chimistes.

Si cherchant la structure de la cellulose, on a réussi, on ne peut pas en dire autant à propos de l'amidon.

Jusqu'ici, rien dans les diagrammes que donne ce corps n'a permis de justifier le schéma qu'en donne HAWORTH. Peut-être faut-il s'expliquer cet insuccès par la très petite longueur des chaînes moléculaires (HAWORTH et HIRST ont en effet déterminé [7] que 10 groupes maltoses contribuent à former une chaîne) ( $M < 4000$ ).

La connaissance de cette structure de la cellulose a ensuite permis de comprendre la complexité des phénomènes observés autour de ce corps. Toute la chimie, la physicochimie, les phénomènes colloïdaux, se groupent d'une manière remarquable autour du schéma de la cellulose que donnent MEYER et MARK. Ces auteurs ont eux-mêmes exposé quelle richesse d'interprétation on pouvait espérer tirer du modèle qu'ils ont décrit.

Ce schéma de structure de la cellulose fut immédiatement comme un pont entre toutes les connaissances éparses dans tous les domaines. Grâce à ce schéma, toute la chimie ou la physique de la cellulose est aisément ramenée à un problème posé correctement : un problème de structure.

### **b) L'arrangement des chaînes moléculaires dans la maille d'après Astbury. Discussion.**

ASTBURY, passant en revue les relations de structure entre les sucres étudiés aux rayons X montra qu'il peut exister une relation extrêmement simple entre les réseaux des deux variétés de cellulose. Le schéma de la figure 11 précise cette relation. Ceci amène ASTBURY à considérer, dans la structure de la cellulose native, un arrangement des chaînes différent de celui qu'avaient adopté les auteurs précédents [46].

ASTBURY suggère de placer les chaînes moléculaires dans la maille de cellulose native ainsi que le montre la figure 11 *bis*.

Dans le cas de la cellulose mercerisée, la structure suggérée par ASTBURY diffère très peu de celle donnée par MEYER, MARK et ANDRESS. Mais la différence est assez grande dans le cas de la cellulose native. Il suffit de regarder les figures pour se rendre compte que, suivant MEYER, MARK et ANDRESS, les plans des anneaux constituant les chaînes sont parallèles à (002), tandis que suivant ASTBURY, ces plans des unités de glucose sont parallèles à (200), c'est-à-dire parallèles à  $c$  et à  $b$ .

Peut-on trancher entre ces deux hypothèses ?

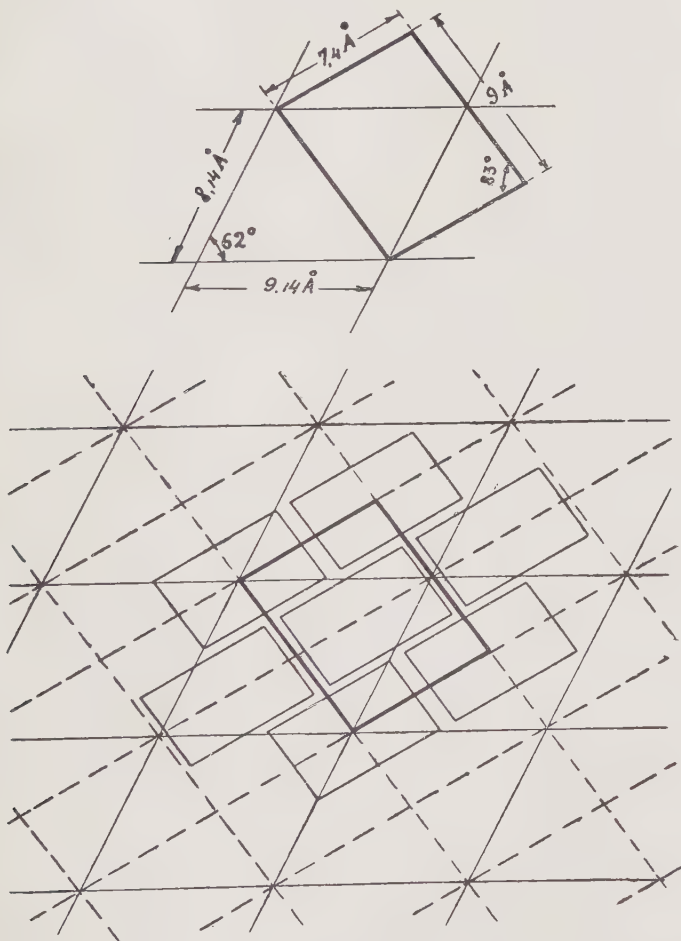


FIG. 11 et 11 *bis*. — Projection des mailles de cellulose native et mercerisée d'après ASTBURY.

Le diagramme de diffraction de rayons X que donne la cellulose présente une réflexion très intense notée  $A_4$  par ANDRESS (Dans les schémas du diagramme de cellulose donnés figures 18 et 19, nous avons noté cette tache par  $A_2$ ).

D'après les principes généraux que l'on a jusqu'ici appliqués dans la recherche des structures cristallines par les rayons X, il est naturel de penser que *les réflexions les plus intenses se produisent sur les plans réticulaires les plus chargés. Dans le cas de la cellulose, ces plans sont certainement ceux qui contiennent les anneaux quasi-plans des résidus de glucose.* On a vu dans le paragraphe précédent ce qui était connu de la structure des sucres simples. Dans les diagrammes que donnent ces sucres, les réflexions les plus intenses se font toujours sur les plans réticulaires parallèles aux plans des cycles. Il en est de même dans tous les dérivés du benzène qui ont été examinés.

Par une simple généralisation, on peut donc admettre que *la réflexion très intense notée  $A_4$  par ANDRESS se fait sur un plan contenant les anneaux de glucose.* Ayant admis ceci comme hypothèse, il reste à voir si ce plan correspondant à  $A_4$  est (200) ou (002).

Les écartements réticulaires de ces deux plans sont très peu différents, du fait de l'égalité approximative des axes  $a$  et  $c$ . Les angles de réflexion calculés d'après les paramètres de ANDRESS sont en effet de :

$$2\theta(002) = 11^\circ 22'$$

$$2\theta(200) = 10^\circ 50'$$

La tache  $A_4$  est très large et il est facile de faire une erreur dans son pointage. La difficulté de choisir entre la structure de MEYER, MARK et ANDRESS et celle d'ASTBURY peut cependant être tranchée par la mesure précise de l'angle de diffraction de la tache intense  $A_4$ . Nous avons résolu la difficulté en superposant sur le diagramme même de la cellulose, celui de  $NaCl$ , ou de  $MgO$ . Nous avons ainsi disposé d'un repérage précis des distances sur le cliché.

A l'aide d'un peu de colle « seccotine », nous avons fixé sur des fibres de ramie la poudre de la substance de référence.

Nous avons trouvé pour l'angle de réflexion qui nous intéresse la valeur :

$$11^\circ 19' \pm 9'$$

Les plans des anneaux de glucose de forte densité moléculaire sont donc les plans (002).

*L'arrangement proposé par MEYER et MARK, confirmé par ANDRESS, doit donc être choisi de préférence à celui que préconise ASTBURY.*

Ainsi que le fait ASTBURY dans sa note, on peut certainement discuter la valeur des conclusions déduites de considérations sur les intensités de réflexion. Ceci diminue beaucoup la valeur des raisons de notre choix. Nous pensons malgré tout que la discussion que nous venons de faire met nettement en évidence une des hypothèses qui servent de base à la structure de la cellulose. Cette hypothèse met en relation les réflexions les plus intenses et les plans réticulaires contenant les cycles. Cette hypothèse se retrouve dans tous les travaux sur les structures des corps dont les molécules sont formées de cycles plans ou quasi-plans. Rien ne peut empêcher de la généraliser au cas de la cellulose.

L'écartement des plans (002) dans le réseau de la cellulose native est donc en relation avec ce que l'on peut appeler l'épaisseur des anneaux de glucose. Dans la cellulose mercerisée les anneaux de glucose ne sont pas exactement parallèles à un plan réticulaire. Ils sont légèrement inclinés sur le plan (101), entre ce plan (101) et le plan (002). Les plans de plus grande densité atomique seront donc ces plans (101) et (002). On trouvera deux taches intenses dont l'existence sera reliée à l'entassement des anneaux plans de glucose. A la tache intense que nous avons appelée  $A_2$  dans le diagramme de la cellulose, correspond un système de deux taches  $A'_2$  et  $A''_2$  dans le diagramme de la cellulose mercerisée (Voir figure 19, p. 81).

Cette correspondance que nous venons de souligner entre les deux taches  $A'_2$  et  $A''_2$  de la cellulose mercerisée, et l'interférence  $A_2$  de la cellulose native, peut s'étendre à la plupart des dérivés cellulosiques qui ont été étudiés jusqu'ici : en effet, *dans ces dérivés on retrouve la distance correspondant à l'angle de diffraction de  $11^\circ 19'$  trouvée dans la cellulose.*

On le voit dans le tableau suivant ; dans ce tableau on a groupé les valeurs de  $d$  correspondant à l'interférence équatoriale la plus intense donnée par un certain nombre de dérivés cellulosiques fibreux.

TABLEAU 1.

| Substance                                               | Valeur de $d$ | Référence |
|---------------------------------------------------------|---------------|-----------|
| Cellulose .....                                         | 3,89          | 36        |
| Cellulose mercerisée .....                              | 4,03          | 37        |
| Composé de KNECHT .....                                 | 3,89          | 47        |
| Composé d'addition avec l'acide perchlo-<br>rique ..... | 4,43          | 48        |
| Ether de l'acide perchlorique .....                     | 4,34          | 48        |
| Diaminocelluloses .....                                 | 4,01 à 4,76   | 49        |
| Méthylcellulose (Voir note).....                        | 4,01          | 50 et 51  |

*Note.* — Interférence  $A_7$  du diagramme de HESS retrouvée par MARK et V. SUSICH.

Il semble naturel d'admettre que dans tous ces composés *les plans des anneaux de glucose restent à des distances peu variables.*

Dans tous ces composés, cette valeur  $d$  reste la mesure de l'épaisseur de l'anneau de glucose dans les différentes chaînes moléculaires.

Ces observations peuvent nous conduire à une remarque très importante sur la structure de ces composés.

Les réactions qui ont donné les dérivés réunis dans le tableau I ont eu toutes pour résultat d'ajouter ou de substituer d'autres groupes à des oxhydriles —  $OH$ . Il faut donc admettre que *ces additions ou substitutions se sont toujours faites dans le plan des anneaux de glucose.*

En particulier, les diagrammes des diamino-celluloses publiées par HESS et TROGUS montrent d'une manière remarquable, combien différemment la transformation chimique étudiée agit sur le différentes périodicités du réseau. Dans la figure 12 on a donné les schémas des taches équatoriales des diagrammes remarquables de HESS et TROGUS. Quand la longueur de la molécule diamine augmente, l'interférence que nous avons considérée comme la manifestation de l'épaisseur de l'anneau de glucose ne change presque pas, alors que les autres interférences changent régulièrement ; des mesures effectuées sur ces dernières, on peut retrouver les variations de longueur de la chaîne aminée. Nous comptons d'ailleurs reprendre plus en détail l'étude de la structure de ces diamino-celluloses.

Au contraire, dans les alcali-celluloses étudiées par G. von Su-

SICH et W. WOLF [52] la distance qui sépare les plans des anneaux de glucose augmente par addition d'alcali. Il faut en conclure que les molécules d'alcali doivent se placer en partie, *entre les plans des anneaux*.

Dans un très récent travail sur les éthers de la cellulose et des acides gras à longues chaînes, J. J. TRILLAT [53] a montré qu'on

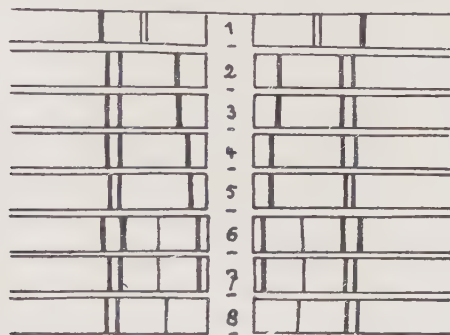


FIG. 12. — Schéma des taches équatoriales des diagrammes de diaminocellulose.

(Extraits du Mémoire de HESS et TROGUS [49].)

devait admettre que les chaînes des acides se plaçaient, non seulement perpendiculairement aux chaînes moléculaires d'anneaux de glucose, mais aussi perpendiculairement aux plans (002), parallèles à ces anneaux.

Nous venons de résumer les travaux effectués par les divers auteurs qui se sont intéressés à la structure des dérivés cellulosiques.

Nous retrouvons sur ces exemples les caractères que nous avons décrits comme étant ceux que devaient présenter les réactions topochimiques. Dans les cas cités nous avons eu affaire à des modifications chimiques affectant la structure initiale des fibres naturelles. Nous avons constaté que *parmi les régularités de la structure, certaines sont peu affectées, alors que d'autres sont profondément modifiées*.

Dans les exemples réunis dans le tableau I on a vu que les plans contenant les anneaux de glucose gardent à peu près le même écartement ; tous les autres plans par contre varient beaucoup.

Ces remarques faites, nous allons entreprendre l'étude détaillée de la nitration de la cellulose.

## CHAPITRE II

### Sur les variations de structures des nitrocelluloses en fonction du taux d'azote. Structure des dinitrocelluloses.

---

#### a) Préliminaires.

Les diagrammes des nitrocelluloses ont été très rapidement distingués de celui de la cellulose. C'est HERZOG et NARAY-SZABO [55] qui firent les premières études. On crut alors que seule, la trinitrocellulose était une phase distincte de la cellulose et que les nitrocelluloses intermédiaires devaient être considérées comme des mélanges du triéther et de cellulose native. Cette conception ne put absolument pas être admise car elle était contredite par tout ce qu'on savait de la solubilité des nitrocelluloses et des examens au microscope polarisant.

On abandonna très vite cette idée. On chercha des caractères plus précis des nitrocelluloses ; SUSICH et NARAY-SZABO [56], découvrirent alors ce fait remarquable que dans la trinitrocellulose, la période le long de l'axe de fibre n'était plus de 10.4 Ång., mais bien de 25.5 Ång., ce qui signifiait que la translation le long de l'axe d'une chaîne moléculaire n'était plus égale à la longueur d'une paire de résidus glucose, mais à 5 fois la longueur d'un anneau unité. Si l'on considère que le cellobiose constitue l'unité de structure de la chaîne moléculaire de la cellulose, on peut s'étonner de trouver dans un composé une période qui soit un nombre impair d'unités glucoses. Mais on a vu au cours de la discussion présentée dans le chapitre précédent qu'il n'y a aucune raison d'ordre structural de penser que le cellobiose soit l'unité de structure ; cette unité est le résidu de glucose. Depuis la publication du travail de SUSICH et NARAY-SZABO, on a trouvé un certain nombre d'autres

dérivés de la cellulose dont la période le long de l'axe de fibre est un nombre impair d'unités de glucose. Nous les rappelons dans le tableau 2 extrait d'un travail de HESS et TROGUS. Dans ce travail [57], les auteurs ont réuni tous les dérivés cellulosiques fibreux en donnant pour chacun d'eux la période le long de l'axe de fibre.

TABLEAU 2.

| Dérivé                                       | Longueur<br>de l'axe<br>de fibre | Nombre<br>d'anneaux<br>glucose<br>intéressés |
|----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|
| Composé II avec l'acide perchlorique . . . . | 15,30                            | 3                                            |
| Ether de l'ac. Ethyl-oxalique . . . . .      | 15,52                            | 3                                            |
| Cupro-alkali-cellulose II . . . . .          | 15,07                            | 3                                            |
| Cellulose à la soude II . . . . .            | 15,1                             | 3                                            |

La trinitrocellulose étant caractérisée par un diagramme propre, on s'empresse de chercher ce qui pouvait distinguer les celluloses moins nitrées. Parmi les études faites sur ce point, il faut citer celle de J. J. TRILLAT sur les cotons nitrés [58]. Une étude très complète a été faite par F. D. MILES et CRAIK [59] en opérant sur la ramie. Les diagrammes des nitrocelluloses à faible taux d'azote se distinguent nettement de ceux de la cellulose et du tri-éther. Mais dans aucun de ces travaux on n'a tenté d'interpréter les diagrammes de RÖNTGEN pour en tirer des conclusions relatives à la structure des nitrocelluloses.

C'est que cette interprétation présente des difficultés de plusieurs ordres :

- 1° les diagrammes sont généralement très pauvres en taches ; surtout ceux des dinitrocelluloses. Cela tient à ce que la qualité cristalline des fibres naturelles est loin d'être parfaite. De plus cette qualité ne peut que s'altérer au cours des opérations nécessaires à la préparation des éthers ;
- 2° il est difficile de bien expliquer des périodes de translation le long de l'axe de fibre qui comprennent un nombre impair d'anneaux de glucose unité.

Nous avons repris les examens röntgénographiques des nitro-celluloses. Evidemment, il est impossible d'entreprendre une telle

étude comme on le ferait si l'on avait affaire à un corps bien cristallisé.

On part des considérations générales faites dans la première partie ; on cherche comment sur les diagrammes se traduisent les caractères topochimiques des réactions. Il reste alors à trouver ces caractères, à travers les diagrammes que l'expérience fournit. D'après ce qu'on a vu il s'agit en premier lieu de rechercher les éléments de la structure de la cellulose qui sont affectés par la nitration, et ceux qui restent inchangés. S'il s'en trouve, il doit exister, dans les diagrammes de la cellulose et de ses éthers, des taches qui ne changent pas de place : c'est ce qu'on a constaté quand on a examiné les dérivés réunis dans le tableau du chapitre précédent. Nous verrons que la même tache  $A_2$  se retrouve encore, inchangée, dans les diagrammes des dinitrocelluloses. Mais on peut aller plus loin ; on peut chercher une interprétation aux taches qui créent les différences entre les diagrammes ; c'est-à-dire aux taches qui changent par suite des modifications chimiques.

Ainsi qu'on a dit, dans toute réaction topochimique les modifications qui se produisent laissent inchangé le schéma de la structure. Il existe donc *nécessairement* dans les diagrammes de la cellulose et des éthers fibreux, des taches correspondant à des *périodicités homologues*. Il convient de les rechercher et d'en étudier séparément les variations en fonction du contenu en azote. Comme on sait déjà pour la cellulose faire correspondre ces taches à des plans réticulaires de la maille, il devient possible de suivre les variations de position de ces plans lorsqu'on nitre la cellulose. Et ainsi on peut espérer décrire une structure possible des nitrocelluloses.

### **b) Préparation d'une ramie bien cristallisée.**

#### **Nitration de cette ramie.**

Le premier problème qui s'est posé était d'avoir des diagrammes de nitrocellulose aussi bons que possible. Avant toute préparation, la fibre de ramie naturelle est d'une qualité cristalline relativement bonne ; mais elle est incrustée de matières non purement celluloseuses dont il faut la débarrasser pour la nitration. Tous les traitements tendent naturellement à amoindrir les régularités de structure et à élargir les taches de diffraction en arcs, amorces de cercles de DEBYE et SCHERRER. Les figures 13 (planche I) donnent le dia-

gramme d'une même ramie, avant et après le blanchiment industriel. On voit immédiatement l'influence des traitements sur la cristallisation.

M. BRISAUD, du Laboratoire central des Poudres, a cherché à purifier la cellulose de fibres de ramie par différents moyens. Avec l'aide des diagrammes de RÖNTGEN on a pu choisir celui des traitements qui préservait le mieux la cristallisation de la fibre.

Voici les traitements mis au point par M. BRISAUD [60] et qui, finalement, ont donné de la cellulose de pureté satisfaisante, qui absorbait bien les acides, et qui avait conservé une très bonne qualité cristalline :

M. BRISAUD est parti de tiges de ramie. Ces tiges sont décortiquées. Les fibres auxquelles adhèrent les débris d'écorce sont teillées grossièrement, puis elles subissent deux traitements chimiques [61] :

1<sup>o</sup> *Le dégomme*. — Les fibres sont traitées par 100 fois leur poids d'une solution aqueuse à 2 %  $NH_3$  et 2 %  $SO_3 Na_2$ . On fait bouillir une heure au réfrigérant ascendant. Après séparation des eaux-mères et rinçage des fibres, la matière subit un second traitement identique. (Ce second traitement est nécessité par la lente évaporation de l'ammoniaque. En autoclave, il serait inutile). La fibre, débarrassée de la majeure partie de l'écorce, est bouillie pendant une heure dans une solution à 1 % de savon de Marseille, puis rincée à l'eau distillée.

2<sup>o</sup> *Le blanchiment proprement dit*. — La fibre est blanchie dans un bain dont la composition est la suivante :

|                                 |                       |                             |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Eau de Javel à 8°.....          | 50 cm <sup>3</sup>    | } pour 35 gr.<br>de fibres. |
| Acide chlorhydrique 30° B. .... | 25 cm <sup>3</sup>    |                             |
| Eau q. s. pour .....            | 2.000 cm <sup>3</sup> |                             |

La durée du trempage est de 1 à 2 minutes à 20° C.

La fibre est ensuite rincée à grande eau. On la fait bouillir dans une solution à 1 % de savon de Marseille ; puis elle est rincée et on la fait bouillir dans l'eau distillée.

Cette fibre nitrée à 13,8 %, nous a donné un spectre de la trinitrocellulose qui nous semble aussi bon, sinon meilleur, que ceux que l'on a obtenus jusqu'ici. Les meilleurs diagrammes sont ceux de

SUSICH et NARAY-SZABO [56], de HESS et TROGUS [62], de MILES et CRAIK [59].

Sur notre diagramme nous avons pu pointer exactement les réflexions sur neuf plans réticulaires différents. Nous avons observé naturellement les « arcs », au nombre de six, qui sont très difficilement dissociables en taches. C'est ce diagramme qui servira de base à l'étude que nous ferons plus loin de la trinitrocellulose.

La ramie préparée par la méthode que nous venons de décrire a été nitrée à des degrés plus ou moins élevés par les méthodes ordinaires.

Dans une fiole conique, on place le mélange sulfonitrique de composition convenable. On introduit dans le liquide la ramie à nitrer séchée à 100° pendant 3 heures. On agite fortement et l'on place la fiole dans un bain d'eau maintenu à 30-31° C. On laisse en contact une heure, en agitant de temps en temps. On sépare alors le bain de la ramie par essorage, et les fibres sont jetées dans une grande quantité d'eau distillée ; elles sont lavées par contact prolongé avec l'eau distillée jusqu'à non acidité. On les stabilise par une ébullition de 30 heures dans l'eau distillée et on termine par des lavages à l'eau ordinaire.

Les taux d'azote sont mesurés par la méthode du nitromètre de LUNGE (1).

Rappelons que le taux d'azote dans une nitrocellulose est une fonction régulière de la composition du bain de nitration. On peut représenter la composition d'un bain sulfonitrique par un diagramme triangulaire. Une nitrocellulose d'un taux d'azote donné se prépare avec des bains dont les compositions sont représentées par des points situés sur une certaine courbe. Par des traits forts, on a tracé deux telles courbes sur la figure. Ces courbes peuvent être regardées comme des lignes de niveau d'une surface de nitration qui se projetterait sur le triangle de coordonnées. Il faut imaginer que suivant un axe des  $z$  perpendiculaire au plan de la figure,

---

(1) Toutes les préparations des ramies nitrées qui ont fait l'objet de nos études, ainsi que les mesures au nitromètre, ont été faites au Laboratoire Central des Poudres.

Nous exprimons à M. DEMOUGIN et à M. BRISSAUD toute notre gratitude pour le soin qu'ils ont apporté à l'exécution du travail énorme que ces préparations et ces mesures ont exigé.

on porte le taux d'azote des fibres après leur stabilisation. Sur le diagramme on distingue une zone pour laquelle il n'y a pas de nitration, toute la cellulose passe en solution ; dans les conditions réalisées par les points de cette zone, l'hydrolyse de l'édifice moléculaire constitué par les chaînes va plus vite que la nitration. Dans

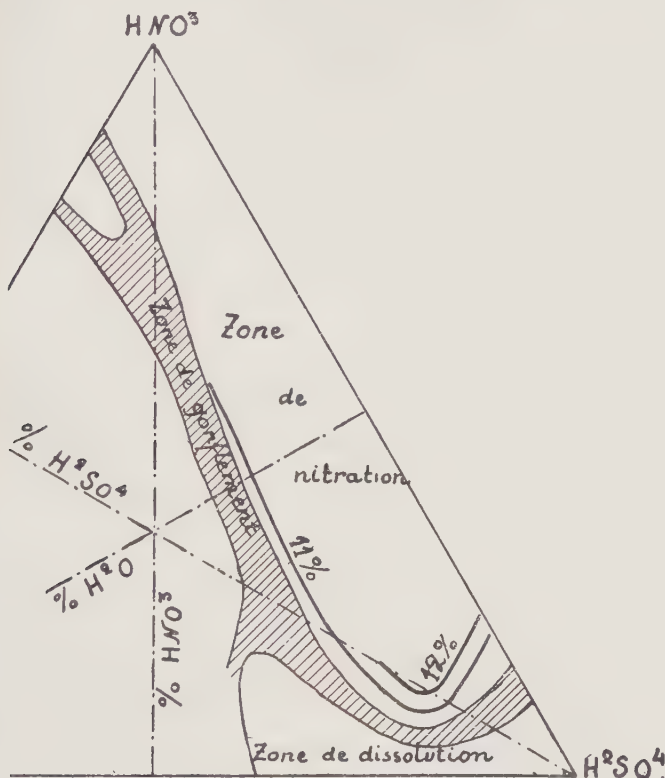


FIG. 14. — Diagramme triangulaire représentant les mélanges sulfonitriques et les taux d'azote des fibres nitrées en fonction de la composition du bain.

(Du Mémoire de F. D. MILES et MILBOURN [65].)

une autre zone, celle qui est hachurée, les fibres ne passent pas en solution franche, mais on a gonflement et commencement de désintégration des fibres. La zone de nitration habituelle est celle qui est à droite du diagramme.

Ces diagrammes de nitration sont très bien connus grâce à de nombreuses études [63, 64, 65, 66 et 67]. La figure 14 est reproduite d'après le plus récent de ces travaux : celui de F. D. MILES et M. MILBOURN.

On peut représenter le taux d'azote des fibres nitrées en fonction de la composition du bain par un simple diagramme à deux axes. Dans la figure 15 nous donnons les courbes que M. DEMOUGIN [66] a tracées en considérant, d'une part le % en poids de  $HNO_3$ , et le

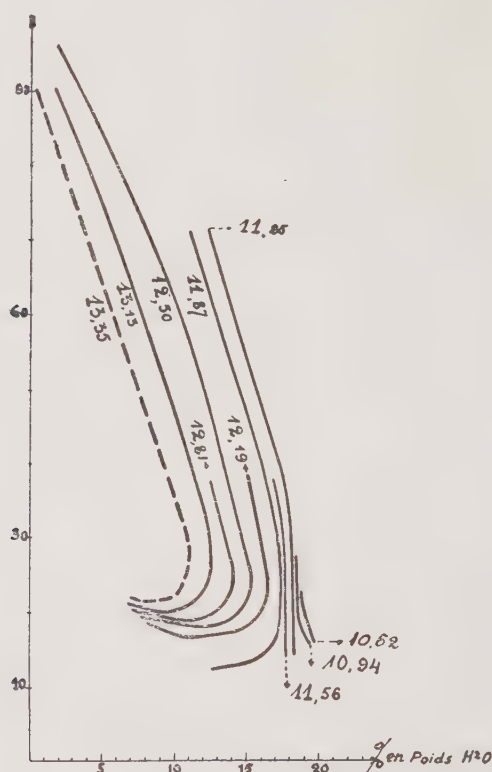
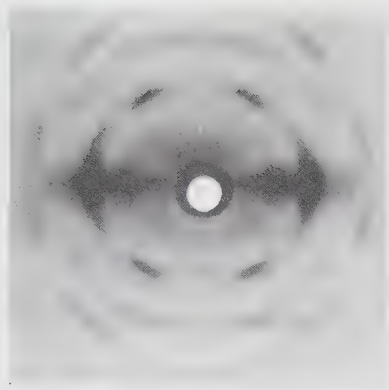


FIG. 15. — Surface de nitration représentée en lignes de niveau sur un système à deux axes.

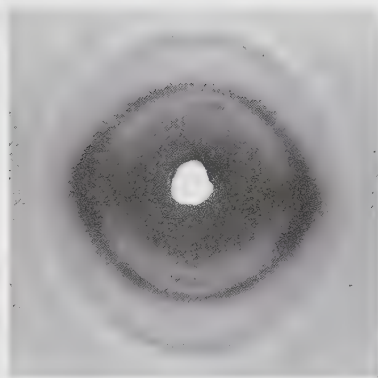
(Du Mémoire de DEMOUGIN [66].)

% d'eau du bain de nitration. Chaque courbe représente, comme tout à l'heure, une ligne de niveau de la surface de nitration.

Enfin, disons que pratiquement, pour faire des nitrocelluloses, on laisse à peu près constant et voisin de 22 %, le % en poids de  $NO_3H$  dans le bain. La proportion d'acide sulfurique varie, ainsi que la dilution ; Etant donnée la grande densité de l'acide sulfurique, c'est surtout la dilution qui varie. Laissant ainsi constante la proportion d'acide nitrique, on peut tracer une courbe donnant



(a)



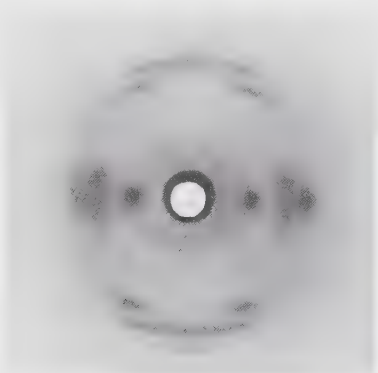
(a')

FIG. 13.

Diagrammes de ramie, avant et après un traitement de blanchiment industriel.



(b)



(c)

FIG. 17.

Diagrammes des nitroramies à 11,6 % N (b)  
et à 13,52 % N (c)



le taux d'azote des fibres nitrées en fonction du % d'eau dans le bain. Cette courbe représentée dans la figure 16 est, en quelque sorte, une section de la surface de nitration par un plan perpendiculaire au plan de la figure, ce plan est celui pour lequel le bain contient 22 % de  $\text{NO}_3\text{H}$ .

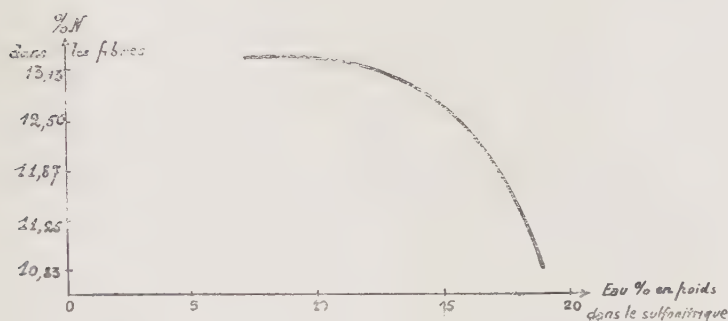


FIG. 16. — Section de la surface de nitration par un plan correspondant à 22 % de  $\text{NO}_3\text{H}$  (en poids).  
(Du Mémoire de DEMOUGIN [66].)

### c) Description générale des diagrammes

Les spectres de RÖNTGEN des différentes ramies nitrées ont été obtenus avec le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre. Le collimateur avait 4/10 mm. de diamètre. Un tel collimateur est indispensable si l'on veut obtenir des taches relativement fines et nettes. Avec un collimateur plus gros, les taches sont diffuses et empâtées ; ces précautions relatives au choix du collimateur sont nécessitées par le fait qu'on a affaire à des cristaux très petits et probablement très mauvais comparativement à ceux dont s'occupent généralement les cristallographes. Le tube à rayons X dont nous nous sommes servi était réglé de telle sorte que le foyer de rayonnement avait une surface de l'ordre du  $1/2 \text{ mm}^2$ . On ne pouvait pas dépasser le régime de 12 milliampères sous 30 KV. sans risque de percer l'anticathode de cuivre rouge (1).

(1) Nous sommes reconnaissants à la Compagnie Générale de Radiologie qui a bien voulu se charger d'étudier avec nous les meilleures formes et les

Les figures 13 et 17 (planche I) représentent les diagrammes de la ramie native (diagramme *a*), de la trinitrocellulose fibreuse (diagramme *c*) et d'un produit nitré intermédiaire (diagramme *b*).

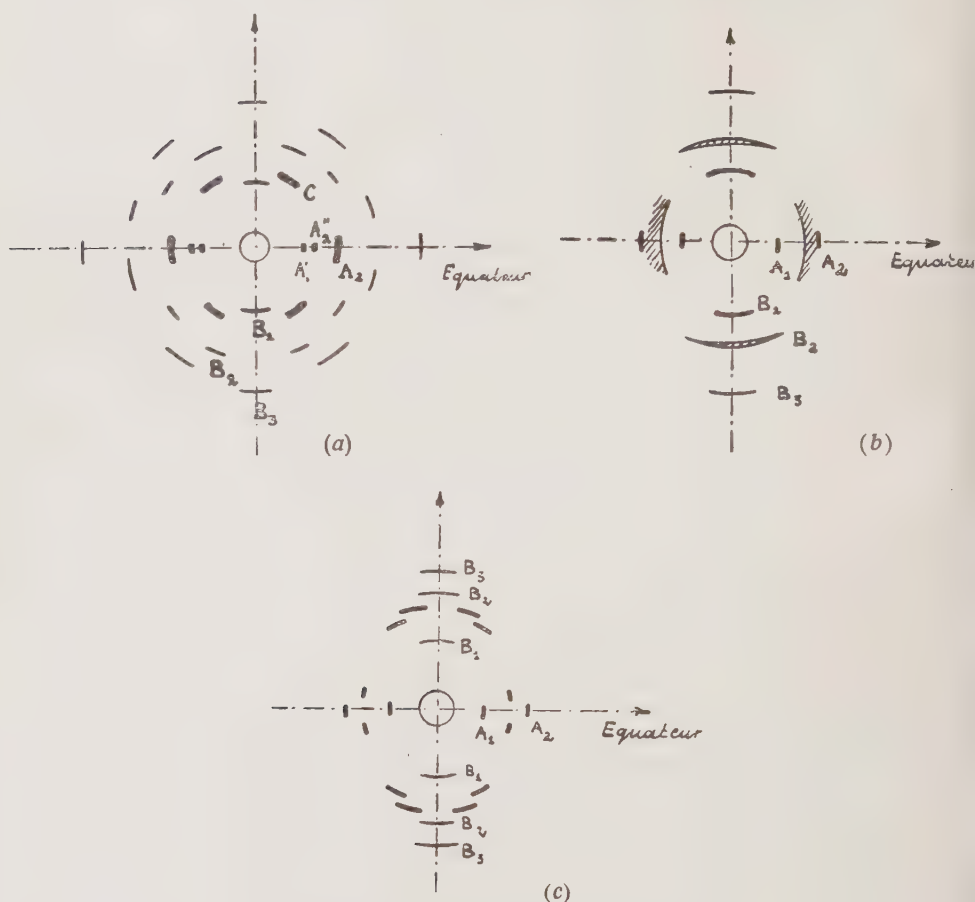


FIG. 18. — Schémas des diagrammes.

Sur la figure 18 on a représenté les schémas de ces diagrammes dessinés à la main. Par la reproduction il est difficile de retrouver toutes les taches qui caractérisent un diagramme.

Le schéma (*a*) représente le diagramme de la cellulose avant

---

dimensions les plus convenables pour les filaments de tube à rayons X. C'est également la Compagnie Générale de Radiologie qui s'est chargée de confectonner les collimateurs qui nous ont servi.

nitration. Pour un contenu en azote de 10,5 %, le diagramme (a) se transforme dans le diagramme (b). Les taches notées  $C$  ont disparu. Les deux taches équatoriales  $A'_1$  et  $A''_1$  (de (a)) se concentrent en une seule tache  $A_1$ . La tache équatoriale  $A_2$  reste à la même place sur les deux diagrammes ; mais autour de  $A_2$  on observe, pour la dinitrocellulose, une grosse tache grise à bords diffus. Sur la ligne perpendiculaire à l'équateur, les arcs  $B_1$  et  $B_3$  changent très peu. Quand on passe du diagramme (a) au diagramme (b), ils ne deviennent qu'à peine moins nets. Au contraire l'arc  $B_2$  devient très intense mais tout à fait diffus. Enfin quand on passe à la trinitrocellulose (diagramme c), les taches larges et diffuses, particulièrement  $B_2$  et la tache voisine de  $A_2$ , se résolvent en plusieurs taches nettes.

#### d) Identification des taches équatoriales.

La figure 19 représente un schéma comparatif de ces taches équatoriales. Sur une ramie bien nitrée on observe les deux seules taches  $A_1$  et  $A_2$  qui demeurent aussi nettes, quel que soit le taux de nitration. Même avec la trinitrocellulose, si le produit est bien stabilisé, on n'observe rien de plus sur l'équateur.

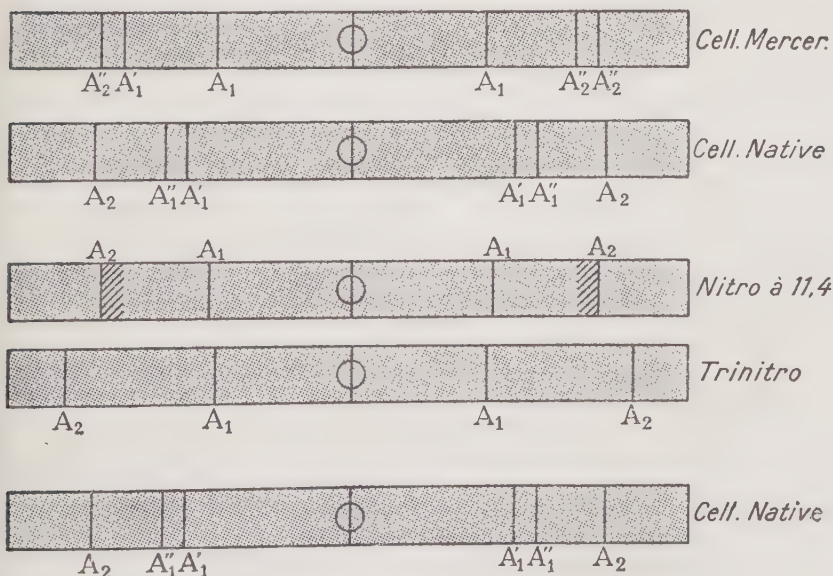


FIG. 19. — Schéma comparatif des taches équatoriales.

Ces taches sont données par des plans en zone avec l'axe de fibre. Il s'ensuit que tous ces plans restent à des espacements, variables avec le contenu en azote, mais *toujours bien déterminés*.

TABLEAU 3. — *Explicatif de la figure 19.*  
Angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  correspondant aux taches  $A_1$  et  $A_2$ .

| Substance                              | $\theta'_1$     | $\theta''_1$    | $\theta'_2$   | $\theta''_2$    |
|----------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Cellulose native (voir note) . . . . . | 14°54'<br>(101) | 16°30'<br>(101) |               | 22°44'<br>(002) |
| Cellulose mercerisée . . . . .         | 12°<br>(101)    |                 | 20°2<br>(101) | 22°2'<br>(002)  |
| Dinitrocellulose . . . . .             | 12°44'          |                 |               | 22°8'           |
| Trinitrocellulose . . . . .            | 12°10'          |                 |               |                 |

*Note.* — Les nombres donnés dans ce tableau pour la cellulose native et la cellulose mercerisée sont extraits du mémoire de ANDRESS [36]. Pour la cellulose native, nous avons trouvé, en étalonnant le diagramme avec *NaCl* :

$$\theta'_1 = 14^\circ 58' \quad \theta''_1 = 16^\circ 26' \quad \theta''_2 = 22^\circ 40'$$

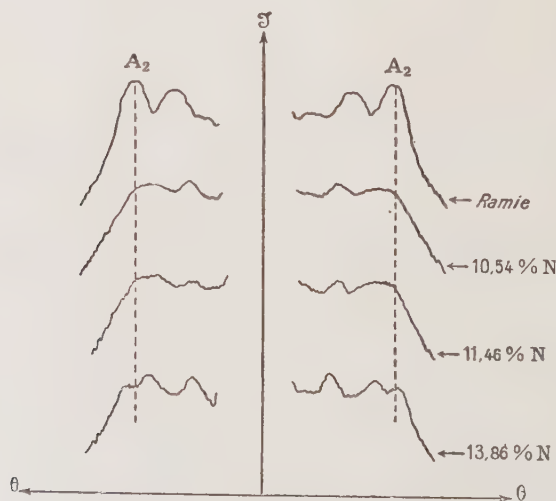


FIG. 20. — Enregistrements photométriques des zones équatoriales.

Le tableau 4 donne les distances réticulaires correspondant aux deux taches équatoriales que donnent les celluloses nitrées de 10,54 à 12,90 % N.

TABLEAU 4. — Distances correspondant aux taches équatoriales des diagrammes.

| % N   | $\theta_1$ | $d (\text{\AA})$ | $\theta_2$                   | $d (\text{\AA})$ |
|-------|------------|------------------|------------------------------|------------------|
| 12,90 | 6°10'      | 7,15             | 11°4'                        | 4,00             |
| 12,66 | 6°11'      | 7,13             | 11°4'                        |                  |
| 12,30 | 6°14'      | 7,08             | 11°4'                        |                  |
| 11,46 | 6°22'      | 6,93             | 11°4'                        |                  |
| 10,54 | 6°27'      | 6,84             | Faible, ne peut être pointé. |                  |

*Note.* — Les valeurs écrites en italique (Echantillon à 11,46 % N) ont été déterminées par comparaison des diagrammes avec celui du sel gemme. Ainsi, la chambre photographique a été étalonnée pour tous les autres diagrammes.

Alors que les plans réticulaires du réseau qui sont en zone avec l'axe de fibre donnent des taches équatoriales nettes, tous ceux dont l'écartement dépend de la période le long de l'axe de la fibre, donnent, au contraire, des interférences qui sont d'autant moins bien définies que le taux de nitration est plus faible.

La simple considération de la netteté plus grande des taches de diffraction correspondant à la zone qui admet pour axe, l'axe de fibre *b*, permet de se représenter la répartition des groupes —  $\text{NO}_2$  sur les chaînes moléculaires constituées par les enchainements d'anneaux de glucose.

On peut formuler l'hypothèse suivante :

*Les groupes —  $\text{NO}_2$  sont disposés au hasard le long de l'axe de fibre.* On peut se représenter un cristallite de nitrocellulose de faible taux d'azote comme un assemblage régulier de chaînes le long desquelles n'existe aucune régularité, soit, que les groupes nitriques situés sur des chaînes différentes ne soient pas disposés dans des plans régulièrement espacés dans la direction de l'axe de fibre ; soit, que le long d'une même chaîne moléculaire on n'ait pas de régularité dans la distribution des groupes —  $\text{NO}_2$ . C'est cette seconde hypothèse qui est de beaucoup la plus vraisemblable.

W. T. ASHBURY [34, 35] a fait une observation analogue sur la structure des kératines attaquées par la vapeur d'eau ou par la soude diluée. Cette réaction chimique ne modifie que les taches de diffraction venant des plans en zone avec l'axe des chaînes latérales. Ces chaînes latérales sont formées d'acides aminés qui unissent

les chaînes polypeptidiques principales. C'est sur elles que se trouve localisée la réaction.

Nous allons maintenant étudier quantitativement ces taches équatoriales. L'espacement réticulaire  $d_1$  (marqué par les taches  $A_1$ ) varie linéairement avec le taux d'azote (voir la courbe de variation de  $d_1$ , plus loin, page 95). Au contraire  $d_2$  (venant de  $A_2$ ) est le même, pour la cellulose avant la nitration et pour les nitrocelluloses à faible taux d'azote. (Nous montrerons dans le chapitre suivant, comment se retrouve cette distance réticulaire  $d_2$  dans les trinitrocelluloses). Conformément à notre hypothèse que les structures de la cellulose et de ses dérivés fibreux sont très analogues, nous devons admettre que ces dérivés sont formés de chaînes moléculaires disposées côte à côte. L'écartement des chaînes dans les nitrocelluloses doit seulement être supérieur à ce qu'il est dans la cellulose par suite de la fixation des groupes nitriques sur les groupes — OH qui bordent latéralement de chaque côté, les chaînes d'anneaux de glucose.

Pour voir comment on passe de la cellulose à la nitrocellulose, le problème est donc : 1° de retrouver sur les diagrammes les taches qui se correspondent ; 2° de déduire, des variations dans les positions des taches correspondantes, comment se fait l'écartement des chaînes moléculaires cellulosiques et d'évaluer cet écartement.

a) ECARTEMENT DES PLANS RÉTICULAIRES CONTENANT LES ANNEAUX DE GLUCOSE. — Nous avons vu que la tache  $A_2$  est la même dans la cellulose native et dans les nitrocelluloses de faible taux d'azote.

La figure 22 représente une section de la maille de la cellulose native parallèlement au plan de symétrie. On rappelle que la distance  $d_2$  (correspondant à la tache  $A_2$ ) est l'écartement des plans (002) et représente la distance qui sépare les plans réticulaires contenant les anneaux de glucose. On a vu que cette distance se retrouvait dans un grand nombre de dérivés fibreux de la cellulose. On la retrouve également dans les nitrocelluloses étudiées ici. On peut donc admettre que dans ces dernières, cette distance  $d_2$  représente encore l'écartement des plans contenant les anneaux de glucose. Cet écartement n'étant pas augmenté par la nitration, il s'ensuit que *les groupes — NO<sub>2</sub> se fixent dans ces plans.*

b) ESPACEMENT DES CHAINES DANS LES PLANS RÉTICULAIRES CONTENANT LES ANNEAUX DE GLUCOSE. — Nous admettrons que la tache  $A_1$  des nitrocelluloses a pour homologue, dans le diagramme de la cellulose, les deux taches  $A'_1$  et  $A''_1$  (voir figures 18 et 19). Sur nos clichés de ramie étalonnés avec le spectre du sel gemme ou de magnésie, nous avons mesuré :

$$\begin{aligned}d''_1 &= 5,90 \text{ (Tache } A'_1) \\d'_1 &= 5,38 \text{ (Tache } A''_1).\end{aligned}$$

ANDRESS donne pour ces équidistances [36] :

$$d'_1 = 5,93 \text{ \AA.} \quad d''_1 = 5,36 \text{ \AA.}$$

et dans le réseau proposé par cet auteur, ces équidistances sont respectivement celles des plans (101) et  $(\bar{1}01)$ .

En se reportant au schéma de la figure 21, on voit que si la distance  $d_2$  est fixe, ces distances  $d'_1$  et  $d''_1$  varient comme l'écartement des chaînes dans leur plan, c'est-à-dire comme la longueur de l'axe  $a$ .

Le passage de  $d'_1$  et  $d''_1$  à la valeur  $d_1$  qui égale environ  $7,3 \text{ \AA.}$ , indique donc un écartement des chaînes moléculaires dans leur plan, comme conséquence de la nitration.

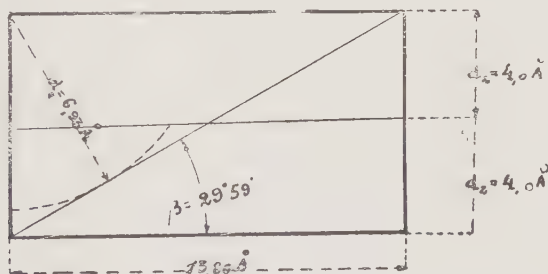


FIG. 21. — Schéma de la construction de la maille des dinitrocelluloses à partir des mesures effectuées sur les diagrammes.

Il s'ensuit que l'on peut formuler la règle suivante : On passe de la structure de la cellulose naturelle à la structure des nitrocelluloses d'un contenu en azote ne dépassant pas 13 %, en conservant l'espacement des plans réticulaires contenant les anneaux de glucose, et en écartant les chaînes de résidus glucose dans ces plans de telle sorte que les axes des chaînes soient à une distance de  $13,86 \text{ \AA.}$

Le réseau de ces nitrocelluloses serait formé de chaînes planes normales à un plan de symétrie, contenant le réseau plan définissant les positions relatives des chaînes. Ce réseau plan aurait pour paramètres :

$$a = 13.86 \text{ \AA.} \quad c = 8,0 \text{ \AA.} \quad \beta = 90^\circ.$$

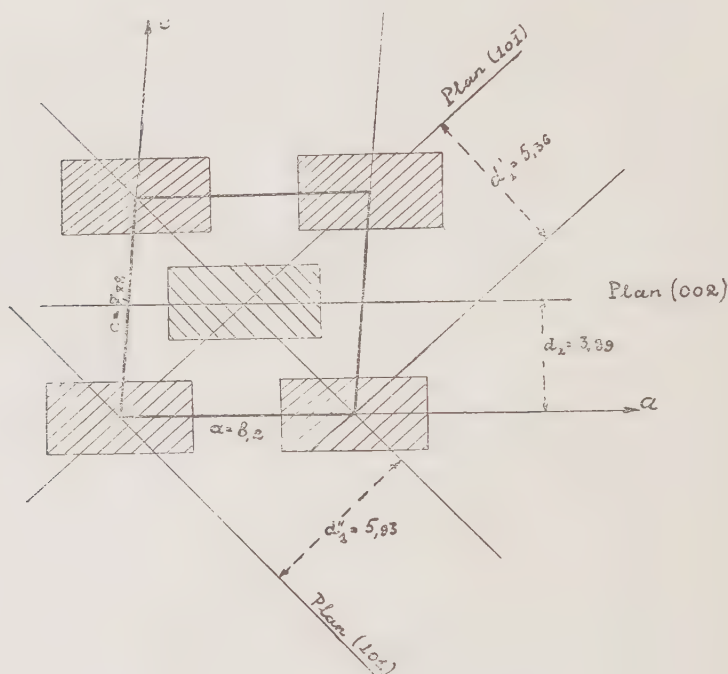


FIG. 22. — Projection de la maille de la cellulose native sur le plan de symétrie.

Les deux taches  $A'_1$  et  $A''_1$  se confondent en une seule tache parce que l'angle  $\beta$ , égal à  $84^\circ$  dans la cellulose, devient droit.

La figure 21 montre la construction de ce réseau.

Les figures 22 et 23 donnent les projections sur le plan des  $(a, c)$  des mailles de la cellulose naturelle et de la dinitrocellulose (1).

1. Les variations de  $d_1$  en fonction du taux d'azote dénotent une variation de la longueur de l'axe  $a$ , c'est-à-dire de l'écartement des chaînes. Mais cette variation est bien inférieure à la précision avec laquelle on peut prévoir l'écartement des molécules d'après les valeurs des rayons atomiques.

Cet écartement des chaînes se justifie quantitativement. En effet, dans les nitrates, les distances des centres  $N-O$  est de  $1,40 \text{ \AA}$  ; l'encombrement linéaire, somme des diamètres, est de  $1,40 \times 2 = 2,80 \text{ \AA}$ . Les groupes nitriques peuvent se loger des deux côtés de la

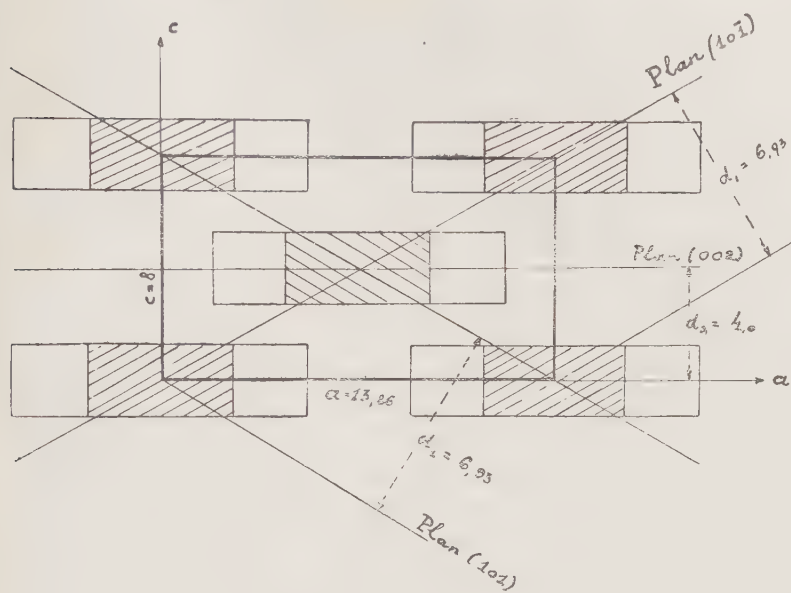


FIG. 23. — Projection de la maille de la dinitrocellulose.

chaîne, les chaînes doivent s'écarter du double, soit de  $5,6 \text{ \AA}$ . Or, l'élargissement de la maille est de :

$$13,86 - 8,20 = 5,66 \text{ \AA}.$$

*En résumé :* Les anneaux de glucose restent comme dans la cellulose, dans des plans parallèles entre eux, et distants de  $4,0 \text{ \AA}$ . Ils ont la notation (002) dans le réseau que nous avons proposé. Dans ces plans les chaînes d'anneaux de glucose s'écarternt à une distance de  $13,86 \text{ \AA}$ . Entre elles se placent les groupes  $-NO_2$  tels qu'une direction  $N-O$  soit perpendiculaire, ou presque perpendiculaire aux chaînes moléculaires.

Les observations de HESS et TROGUS [49] sur les diaminocelluloses présentent une analogie très précise avec nos observations.

e) **Interprétation des taches**  
**dans la région normale à l'équateur**  
 (figure 24).

Le caractère essentiel de cette région est sa quasi-identité dans les diagrammes de la cellulose ou des nitrocelluloses de contenu faible et moyen en azote. *La ressemblance est d'autant plus accentuée que le taux d'azote est plus faible.*

En passant de la cellulose aux nitrocelluloses de degré de nitra-

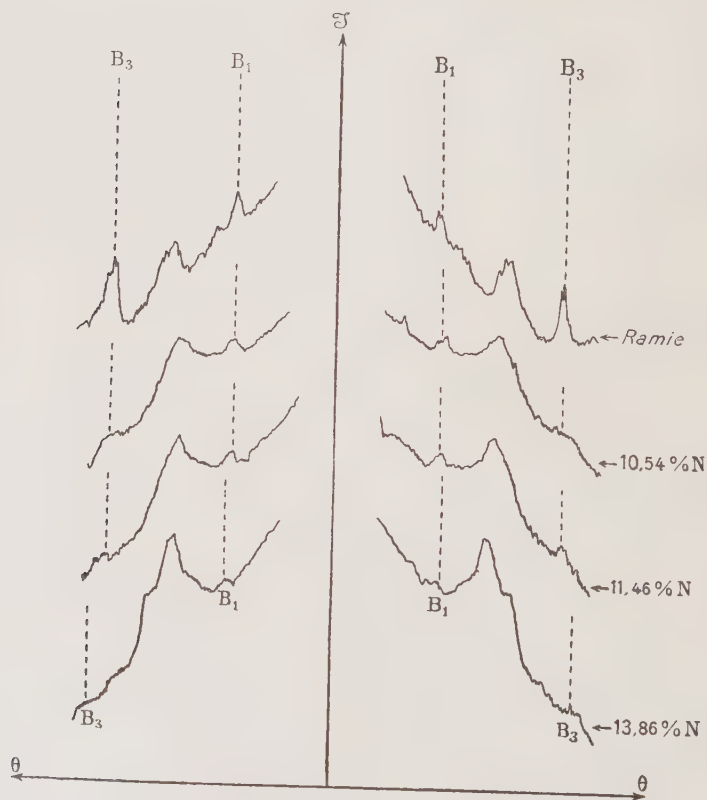


FIG. 24.— Enregistrements photométriques des taches dans la région normale à l'épaisseur des clichés.

tion faible (10,5-12 %) deux des arcs ( $B_1$  et  $B_3$  des schémas 18, p. 80) ne se modifient pas. Dans le réseau de la cellulose, ces arcs viennent des plans (020) et (040), perpendiculaires à l'axe de fibre.

La période de translation  $10,4 \text{ \AA}$ , des plans (010) n'est autre que la vraie période de translation le long de l'axe de fibre, c'est la longueur d'un reste de cellobiose. La période de translation de (020),  $5,2 \text{ \AA}$ , est la longueur du résidu de glucose. Nous montrerons plus loin que cette période de  $5,2 \text{ \AA}$ , un peu raccourcie ( $5,08$  à  $5,1 \text{ \AA}$ ) se retrouve dans la trinitrocellulose. (Nous expliquerons ce raccourcissement de la période par une inclinaison du plan des anneaux sur l'axe de fibre, *b*.) La tache  $B_3$  n'est plus que d'une très faible intensité.

Comment peut-on interpréter ces caractères ? En particulier quels renseignements précis sur la structure des nitrocelluloses peut-on tirer, de la persistance des arcs  $B_1$  et  $B_3$  ? (Voir figures 18 et 24).

Dans la cellulose native, ces arcs  $B_1$  et  $B_3$  proviennent de réflexions sur des plans perpendiculaires à l'axe de fibre. Ce sont respectivement le second et le quatrième ordre de réflexion sur les plans (010) séparés par une distance égale à deux fois le diamètre d'un anneau de glucose. D'autre part dans le diagramme de la cellulose les taches sur les alignements d'ordres pairs sont beaucoup plus intenses que les taches placées sur les alignements d'ordre impair. Ce caractère se retrouve pour tous les composés cellulosiques dont la période de translation le long de l'axe de fibre est voisin de  $10,4 \text{ \AA}$ . Un tel renforcement a été souvent observé dans les analyses que l'on a faites des structures cristallines. Il marque une sorte de battement dû à ce que la période vraie est subdivisée par une *pseudo-période* dont la longueur est une partie aliquote de la période vraie. C'est ainsi que dans la cellulose, la vraie période est imposée par la longueur du résidu de cellobiose, mais elle se subdivise en deux pseudo-périodes, quasi-identiques, puisque les deux résidus de glucose, qui forment le résidu cellobiose, ne diffèrent que par leur orientation. Le renforcement de chaque alignement d'ordre pair est la manifestation de cette pseudo-périodicité de translation que forme l'anneau de glucose.

En particulier les arcs  $B_1$  et  $B_3$  sont très directement reliés à cette pseudo-période de  $5,2 \text{ \AA}$ , qui existe sur l'axe principal *b*.

HENGSTENBERG [18] a fait des observations analogues sur des corps très différents. Dans la première partie (p. 34) on a vu en effet, que dans les paraffines à longues chaînes, les intensités des taches correspondant aux ordres successifs de réflexion sur les plans

espacés de la longueur vraie des molécules se trouvent renforcées pour les ordres qui coïncident avec une pseudo-période de  $1,3 \text{ \AA}$ , longueur du groupe constitutif  $-\text{CH}_2-$  de la chaîne aliphatique. Ce groupement  $-\text{CH}_2-$  fonctionne comme l'anneau de glucose des composés de la cellulose.

Nous avons remarqué que par la nitration aux faibles taux d'azote, s'évanouissent toutes les taches dont la formation est intéressée par la période le long de l'axe de fibre. Au contraire, *nous voyons persister ces arcs  $B_1$  et  $B_3$ , manifestation directe du diamètre de l'anneau de glucose, qui reste l'élément constitutif de la chaîne moléculaire.*

Si le taux d'azote augmente jusqu'à celui de la trinitrocellulose, on retrouve une période vraie de translation; on sait que cette période est de  $25,4 \text{ \AA}$ , soit environ 5 fois le diamètre de l'anneau glucose unité. Mais il reste toujours en  $B_1$  (voir schéma *c* de la figure 18 et les enregistrements photométriques de la figure 24) la manifestation de la pseudo-période, 5 fois plus petite que la période vraie. Dans la trinitrocellulose où apparaissent des éléments caractérisant un réseau propre assez parfaitement défini et plus compliqué que celui de la cellulose, il est naturel que se marque d'une manière moins accentuée, la pseudo-période, manifestation du diamètre de l'anneau de glucose.

Il reste à interpréter l'intensité particulièrement forte de l'arc  $B_2$ . La période représentée par cette interférence est de  $3,5 \text{ \AA}$ ; elle correspond au troisième ordre de réflexion sur (010) dans le diagramme de la cellulose. Mais alors que dans la cellulose cette réflexion est relativement faible, dans la dinitrocellulose, l'arc  $B_2$  est extrêmement intense, en particulier beaucoup plus intense que les arcs  $B_1$  et  $B_3$ , auxquels nous avons donné une interprétation simple.

Dans les diagrammes de la trinitrocellulose, dont l'étude sera l'objet du chapitre suivant, nous trouverons presque à la même place cet arc  $B_2$ , également très intense. Cette période de  $3,5 \text{ \AA}$  ne peut pas être reliée à quelque dimension particulière du cycle glucose unité le long du diamètre défini par les atomes numérotés 1-4. Par contre il nous semble normal de relier cette tache  $B_2$  particulièrement intense, à l'existence des groupes  $-\text{NO}_2$  le long des

chaînes moléculaires constituant les cristallites. Nous considérerons donc *cette distance de 3,5 Å comme une pseudo-période représentant une distance moyenne séparant les atomes d'oxygène des groupes — NO<sub>2</sub> étagés le long d'une chaîne moléculaire.*

Cette distance moyenne ne dépend aucunement du nombre de groupes — NO<sub>2</sub> fixés le long d'une chaîne ; en effet, la place de ces groupes est déterminée sur chaque anneau de glucose, il existe donc une distance minimum qui doit séparer les groupes — NO<sub>2</sub> dans la direction de l'axe de la chaîne.

Si l'on augmente le contenu en azote des nitrocelluloses jusqu'à atteindre la trinitrocellulose, cette distance minimum ne peut évidemment pas changer ; tout ce qu'on peut prévoir c'est que la manifestation d'une distance moyenne des groupes — NO<sub>2</sub> devienne plus nette. C'est en effet ce qu'on remarquera lorsque, dans le chapitre suivant, on étudiera l'évolution de l'arc  $B_2$  dans le diagramme de la trinitrocellulose.

Nous pouvons maintenant compléter la description du réseau spatial caractérisant les nitrocelluloses de taux d'azote inférieur à 12,8 %.

Le réseau serait monoclinique. Les chaînes moléculaires sont perpendiculaires au plan de symétrie, c'est-à-dire parallèles à l'axe  $b$ . Nous avons pu, grâce aux taches équatoriales, déterminer le réseau plan qui, dans le plan de symétrie, fixe les positions relatives des chaînes. Les chaînes qui sont aux sommets du réseau et celles qui sont aux centres des mailles, ont des positions relatives analogues à celles qu'elles occupent dans la cellulose native.

Si l'on cherche à définir la translation le long de l'axe  $b$ , parallèle aux chaînes moléculaires, on a vu que l'on ne pouvait fixer de période le long de cet axe. Cette période n'est pas définie parce que les groupes — NO<sub>2</sub> sont distribués au hasard le long de l'axe de fibre.

Toutes les interférences faisant intervenir la période le long de l'axe  $b$  dans la cellulose (comme par exemple celle due aux plans (021), de pouvoir réflecteur très grand) disparaissent les premières, et tout ce que nous voyons se maintenir et même s'accroître, *c'est l'indice d'une pseudo-période de 5,2 Å le long de l'axe principal.* Nous avons rattaché cette grandeur à la dimension de l'anneau de glucose.

De plus nous voyons apparaître une pseudo-période de  $3,5 \text{ \AA}$ , très probablement en relation avec une distance minima des atomes d'oxygènes des groupes —  $\text{NO}_2$  échelonnés au hasard le long des chaînes moléculaires.

#### REMARQUE.

Les analogies que nous venons de décrire entre les diagrammes de la cellulose et de la dinitrocellulose expliquent l'erreur faite, tout au début des études sur les nitrocelluloses, par HERZOG et NARAY-SZABO [55]. Nous avons rappelé l'hypothèse de ces auteurs d'après laquelle toute nitrocellulose était un mélange de cellulose et de son triéther. On avait pensé que les nitrations d'HERZOG et NARAY-SZABO avaient été incomplètes. Mais il résulte de l'examen des diagrammes publiés par ces auteurs, que leurs produits étaient vraisemblablement homogènes. Ils ont pu être induits en erreur par la grande analogie qui existe entre le diagramme de la cellulose et celui de la nitrocellulose de faible degré de nitration.



## CHAPITRE III

### Structure de la trinitrocellulose.

---

Nous suivrons encore le principe qui nous a servi de guide dans l'interprétation des diagrammes des dinitrocelluloses ; nous étudierons en détail les variations des diagrammes quand on augmente le contenu en azote dans les fibres de ramie jusqu'à dépasser 13 % ; nous chercherons une filiation entre les diagrammes des dinitrocelluloses et celui du dérivé trinitré. En particulier nous nous appliquerons à montrer comment les taches qui étaient floues sur les diagrammes des dérivés peu nitrés se scindent en taches nettes et intenses. Nous interpréterons cette naissance de taches de diffraction à la place de fragments de halos flous, comme l'indice de la formation d'une structure cristalline régulière à partir de l'arrangement que nous avons décrit comme étant celui qui caractérise la dinitrocellulose.

#### a) Période le long de l'axe de fibre.

Le fait le plus important qui apparaît dès que le taux d'azote atteint 13 %, c'est la scission en trois taches du halo entourant chaque tache  $A_2$  du diagramme de la dinitrocellulose ; l'une de ces taches, que nous appellerons  $A'_1$  est sur l'équateur ; les deux autres sont symétriques par rapport à l'équateur, nous les nommerons  $A_2^1$ .

Ces taches  $A_2^1$  constituent le premier alignement du diagramme de fibre des trinitrocelluloses. Leur hauteur au-dessus de l'équateur définit la période le long de l'axe de fibre ; cette période est égale à  $25,6 \text{ \AA}$ .

L'arc  $B_2$ , qui est flou et large lorsque le taux d'azote est faible, se scinde également en taches nettes. La position de ces taches con-

firme également la période de translation de  $25,6 \text{ \AA}$  définie par les taches  $A_2^1$ .

### b) Taches équatoriales.

Avant de décrire en détail le diagramme de la trinitrocellulose, nous allons examiner les taches équatoriales  $A_1$  et  $A'_1$ . Le tableau 5 donne en fonction du taux d'azote, régulièrement croissant, les valeurs de  $d_1$  et de  $d'_1$ , correspondant respectivement à  $A_1$  et à  $A'_1$ .

TABLEAU 5.

| $N \%$ | $d_1$ | $d'_1$ | $2 d'_1$ |
|--------|-------|--------|----------|
| 12,90  | 7,15  | 3,55   | 7,10     |
| 13,05  | 7,15  | 3,55   | 7,10     |
| 13,08  | 7,17  | 3,58   | 7,16     |
| 13,25  | 7,21  | 3,60   | 7,20     |
| 13,51  | 7,25  | 3,62   | 7,24     |

On peut grouper sur une courbe les variations de  $d_1$  en fonction du taux d'azote, depuis les plus petites valeurs de ce taux d'azote. Dans la figure 25 on a porté les valeurs de  $d_1$  consignées dans les tableaux 4 et 5 (p. 83 et 94) en fonction de  $N \%$ .

La variation de  $d_1$  est parfaitement linéaire.

*La tache  $A'_1$  qui apparaît lorsque le taux d'azote s'élève au voisinage de 13 %, est certainement la réflexion du second ordre correspondant à  $A_1$ . En effet, la valeur de  $d'_1$ , qui lui correspond varie exactement comme  $d_1$  et reste toujours égale à  $1/2$  de  $d_1$ .*

### c) Equidistance des plans des anneaux de glucose.

La question très importante qui se pose est de savoir quelle partie du diagramme de la trinitrocellulose correspond à la tache  $A_2$  trouvée avec les dinitroramies.

Cette tache  $A_2$ , correspondait à l'épaisseur des chaînes d'anneaux de glucose mesurées dans la direction perpendiculaire au plan des cycles, épaisseur que la nitration n'a pas affectée.

Nous admettrons que les taches  $A_2^1$  sont encore la manifestation

de l'équidistance qui, dans un grand nombre de composés de la cellulose, a été considérée comme l'épaisseur de la chaîne cellulosique.

L'équidistance réticulaire correspondant aux taches  $A_2^1$  est en effet de 4,53 Å dans les produits nitrés à 13,25 % N. La seule diffé-

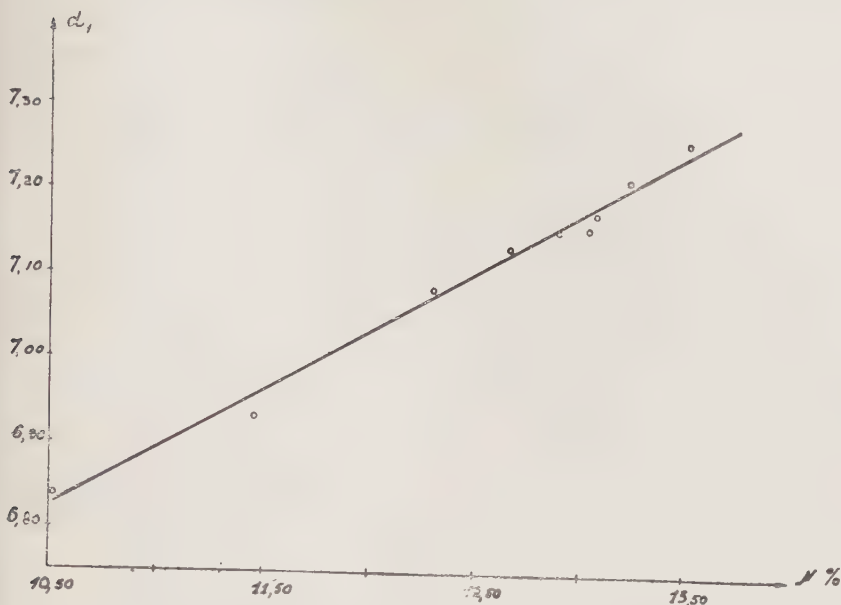


FIG. 25. — Variation de  $d_1$  avec le taux d'azote dans toute la famille des nitrocelluloses.

rence entre la trinitrocellulose et les autres dérivés cellulosiques est que l'on ne trouve plus sur l'équateur, cette interférence due à l'épaisseur des anneaux de glucose.

Il est aisé d'en imaginer une raison : il suffit d'admettre que les chaînes sont plissées, pour qu'on ne trouve plus sur l'équateur la réflexion sur les plans des anneaux de glucose. De la position des taches intenses  $A_2^1$  on pourra même déduire l'inclinaison que doivent avoir les plans des anneaux de glucose sur l'axe de fibre. Mais auparavant il faut définir complètement la maille du réseau de translation auquel on peut rapporter le diagramme.

d) Définition de la maille du réseau  
de translation.

Il n'y a pas de raison de supposer que les taches  $A_1$  correspondent, dans la trinitrocellulose, à un plan autre que (101) ou  $(10\bar{1})$ . Si l'on suppose que les chaînes moléculaires, même plissées, restent disposées dans les plans (002), comme dans la cellulose native et dans les dinitrocelluloses, on peut construire un réseau plan monoclinique défini par les écartements :

$$\begin{aligned}d(101) &= d(10\bar{1}) = 7,25 \text{ \AA}. \\ c = d(001) &= 4,5 \times 2 = 9 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

On trouve alors que :

$$a = d(100) = 13,9 \text{ \AA}.$$

qui est exactement la valeur de  $a$  trouvée d'une manière analogue dans les dinitrocelluloses.

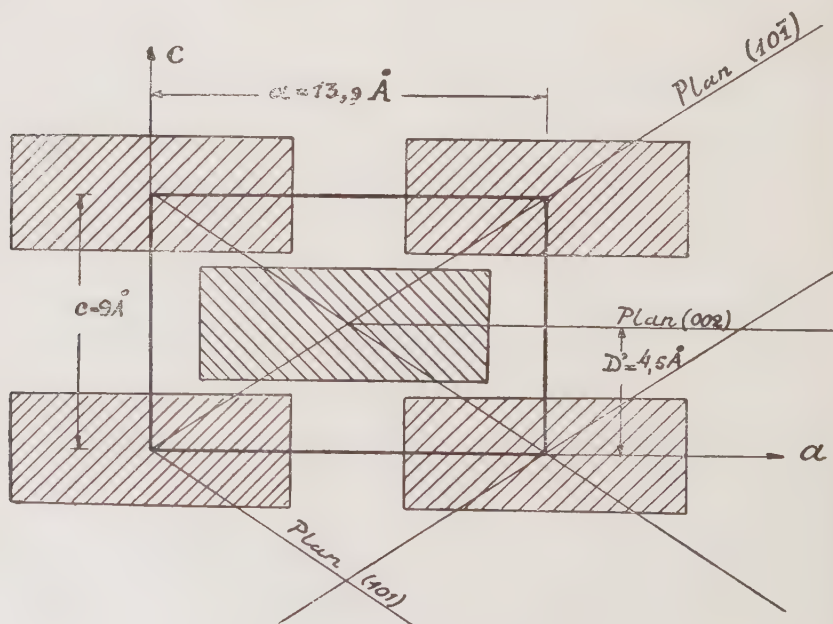


FIG. 26. — Maille de la trinitrocellulose.

La maille monoclinique de la trinitrocellulose est donc définie par les trois translations :

$$\begin{aligned}
 a &= 13,9 \text{ \AA} \\
 b &= 25,6 \text{ (axe de fibre)} \\
 c &= 9 \text{ \AA} \\
 \beta &= 90^\circ.
 \end{aligned}$$

La figure 26 représente le réseau dans le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe  $b$ .

### e) Plissements des chaînes.

Les plans des anneaux de glucose sont, on a dit, parallèles aux plans réticulaires responsables des taches  $A_2^1$ . Ces plans ont pour notation (012) ou  $(0\bar{1}2)$  et sont inclinés sur l'axe de fibre d'un angle  $\chi$  qu'il est facile de calculer. On trouve que  $\chi$  est voisin de  $10^\circ$  (fig. 27).



FIG. 27.

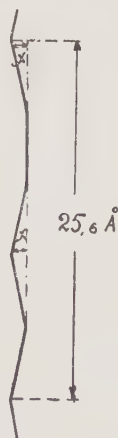


FIG. 28. — Plissement d'une chaîne moléculaire.

Il est maintenant aisé d'imaginer un plissement des chaînes tel que tous les anneaux ( $C_6$ ) soient alternativement parallèles à (012) et à  $(0\bar{1}2)$ , ou qu'une partie seulement des anneaux soit parallèle à ces deux plans. Il faut aussi tenir compte de la période de translation qui doit être de 5 anneaux ( $C_6$ ). L'hypothèse qui nous semble la plus commode est celle d'un plissement mixte, analogue à l'un de ceux qu'avaient autrefois suggéré SHEARER et MÜLLER dans leurs premiers travaux sur la structure des paraffines. Un plissement faisant intervenir 5 unités est représenté par le schéma de la figure 28.

L'ensemble de deux mailles vu de profil est représenté dans la figure 29.

Le résultat de ce plissement est d'accroître l'épaisseur apparente des chaînes. Cet accroissement peut être calculé égal à :

$$\varepsilon = 5,2 \times \cos 80^\circ = 0,9 \text{ \AA}.$$

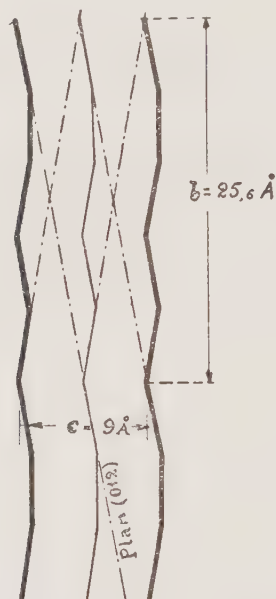


FIG. 29. — Profil de la maille.



FIG. 30.

En réalité la 1/2 maille dans la direction de l'axe  $c$  s'est accrue d'une grandeur plus petite que  $0,9 \text{ \AA}$  ! Cet accroissement n'est que de  $0,5$  à partir de la maille de la cellulose. Dans la figure 26, où l'on a représenté les projections des chaînes moléculaires perpendiculairement à leur axe, on voit que ces chaînes, telles que nous les imaginons, trouvent la place qui leur est nécessaire dans le réseau que nous avons déduit de l'examen des diagrammes de diffraction.

Il y a aussi à interpréter la diminution de longueur apparente de l'anneau de glucose dans la direction de l'axe de fibre.

En effet,  $5,2$  est le diamètre du cycle unité compté dans la direction définie par les atomes numérotés 1-4. Ce diamètre est directement observé dans la cellulose, grâce aux renforcements des ordres pairs ; on l'a vu se manifester par une pseudo-période dans les dinitrocelluloses. Dans la trinitrocellulose, ce diamètre se réduit

à 5,1. C'est en effet la réduction que l'on calcule par suite de l'inclinaison des anneaux.

Dans la figure 30 on voit en effet que :

$$5,2 \times \cos 10^\circ = 5,1 \text{ \AA}.$$

### f) Identification des taches du diagramme.

Nous pouvons maintenant montrer que le réseau admis pour caractériser la trinitrocellulose, permet de donner un indice à toutes les taches qu'on observe sur le diagramme.

Dans le tableau 6, on a fait la liste des taches observées. Ces taches sont définies par leurs coordonnées ( $x y$ ) dans le diagramme de diffraction enregistré sur un film cylindrique. C'est, on le rappelle, un diagramme de fibre identique à celui d'un cristal qui tournerait autour de l'axe  $b$ . Le rayon du cylindre est tel que 2 mm. correspondent à  $3^\circ$ .

La figure 31 représente, agrandi 2,8 fois, le diagramme de la trinitrocellulose. A côté de chaque tache, on a, dans un quadrant, porté l'appellation qui, dans le texte, nous a servi à désigner cette tache. Dans un autre quadrant, on a porté les coordonnées  $x$  et  $y$ ; dans un troisième quadrant, enfin, on a porté les indices ( $hkl$ ) désignant les plans réticulaires du réseau correspondant aux diverses taches.

TABLEAU 6.

| Désignation et coordonnées ( $x y$ ) des taches<br>(en mm) |                     | Indices ( $h k l$ )           | Intensités<br>relatives |
|------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------|
| <i>Equateur</i> Tache $A_1$                                | (8-0) .....         | (101) et ( $\overline{101}$ ) | <i>T. F.</i>            |
| $A'_1$                                                     | (15,75-0) .....     | (202)                         | <i>F.</i>               |
| 1 <sup>er</sup> Alignement : $A_2$                         | (12,75-2,3) .....   | (012) et ( $\overline{012}$ ) | <i>T. F.</i>            |
| 2 <sup>e</sup> Alignement :                                | (5,75 à 5,25-4,6) . | (120)                         | <i>f.</i>               |
| 3 <sup>e</sup> Alignement :                                | (0-6,8) .....       | (031)                         | <i>t. f.</i>            |
|                                                            | (7,8-6,8) .....     | (131)                         | <i>f.</i>               |
| 4 <sup>e</sup> Alignement :                                | (7,8-9,2) .....     | (141)                         | <i>f.</i>               |
|                                                            | (13-9,2) .....      | (042)                         | <i>t. f.</i>            |
| 5 <sup>e</sup> Alignement : Arc $B_1$                      | (de 0 à 4-11,8) ..  | (050)                         | <i>f.</i>               |
|                                                            |                     | (150)                         |                         |
| 6 <sup>e</sup> Alignement :                                | (2,5 à 3-14) ....   | (160)                         | <i>t. t. f.</i>         |
|                                                            | (7,75-14) .....     | (161)                         | <i>F.</i>               |
| 8 <sup>e</sup> Alignement : Arc $B_2$                      | (0-18) .....        | (080)                         | <i>M.</i>               |
|                                                            | (6-18) .....        | (181)                         | <i>F.</i>               |
| 9 <sup>e</sup> Alignement : Arc $B'_2$                     | (0-20,5) .....      | (090)                         | <i>f.</i>               |
| 10 <sup>e</sup> Alignement : Arc $B_3$                     | (0-24) .....        | (0100)                        | <i>f.</i>               |
| 11 <sup>e</sup> Alignement : (?) arc                       | (0-26) .....        | ?                             | <i>t. t. f.</i>         |

Pour trouver les indices des taches de diffraction, nous avons employé la méthode graphique de M. MAUGUIN [68]. On considère une sphère de 10 cm. de rayon ; on imagine le diagramme de diffraction enregistré sur cette sphère ; sur un graphique, on représente

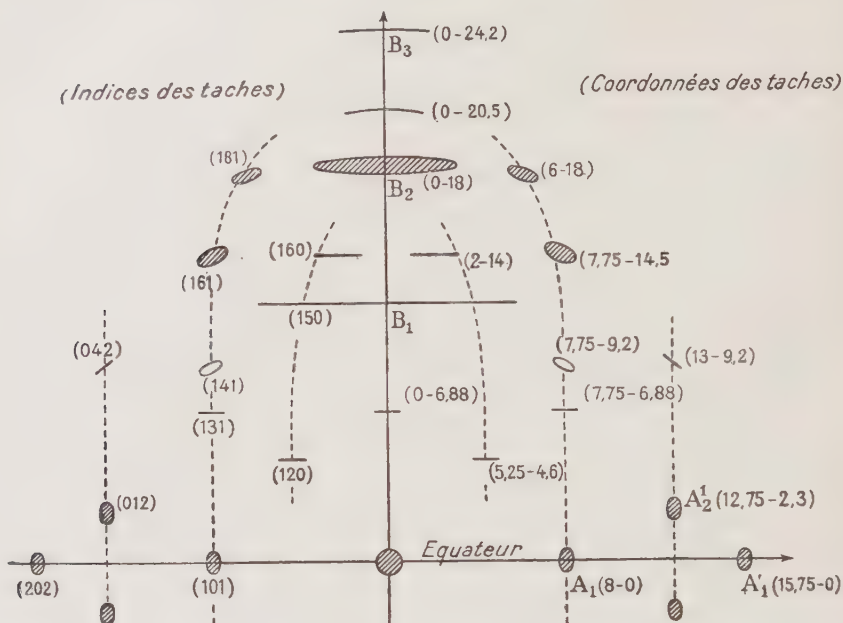


FIG. 31. — Diagramme schématisé de la trinitrocellulose.

la projection cotée du diagramme sphérique. Ceci est très aisé, à partir du diagramme cylindrique obtenu expérimentalement. On dessine par ailleurs le réseau polaire plan ( $A C$ ) correspondant au réseau réel plan des ( $a c$ ) du plan de symétrie.

$$OA = \frac{10 \cdot \lambda}{a} = 1,70 \text{ cm.}$$

$$OC = \frac{10 \cdot \lambda}{c} = 1,1 \text{ cm.}$$

L'écartement des plans ( $O K O$ ) dans le réseau polaire sera :

$$D(O K O) = \frac{10 \cdot \lambda}{25,6} = 6 \text{ mm.}$$

Il ne reste plus qu'à faire tourner le réseau polaire ainsi que le montre M. MAUGUIN, de manière que son mouvement corresponde

à la rotation du cristal de trinitrocellulose, et de noter les rencontres de nœuds du réseau polaire avec la sphère sur laquelle est enregistré le diagramme réel.

On trouve que toutes les taches enregistrées correspondent à des nœuds du réseau polaire ; donc à toute tache on peut affecter un indice la caractérisant.

Ceci est un argument en faveur du réseau de translation proposé pour la trinitrocellulose.

Nous avons essayé d'autres réseaux ; mais toujours sans réussir

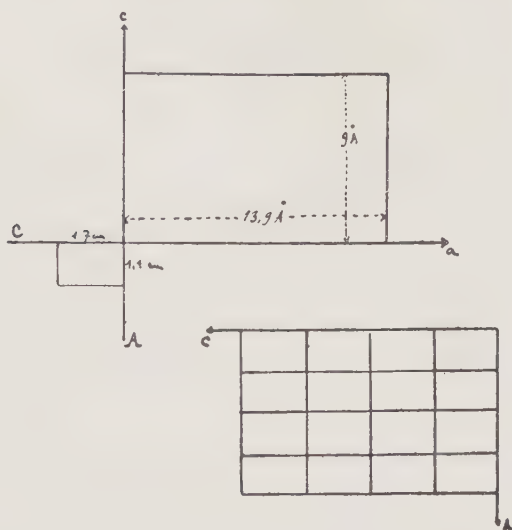


FIG. 32. — Réseau polaire de la trinitrocellulose.

à donner un indice à toutes les taches observées. Afin de rendre compte de la grande intensité de l'arc  $B_2$  en particulier, nous avons cherché si un réseau triclinique pouvait être envisagé. L'arc  $B_2$  était considéré comme une interférence sur les plans de base de la maille (ces plans de base étant obliques sur l'axe  $b$ ). Mais on n'a pas pu, dans ces conditions, donner l'indice aux taches situées en dehors de l'équateur.

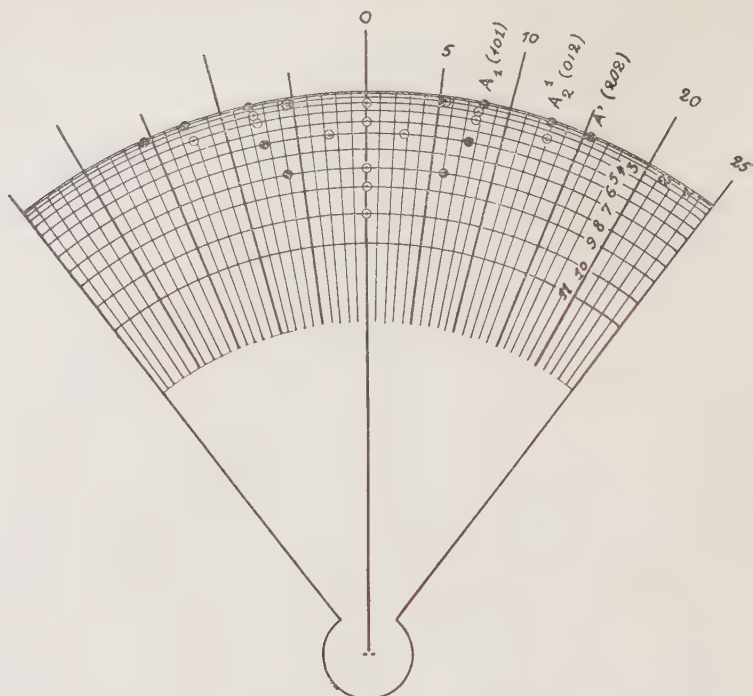


FIG. 33. — Diagramme de la trinitrocellulose sur la sphère de 10 cm. de rayon (Réduit de 1,37 fois).

### g) Remarques diverses.

D'après la figure 31, on remarque immédiatement que la zone (1 *k* 1) fournit un nombre relativement grand de taches. Il en est de même avec la cellulose et avec tous les dérivés de la cellulose donnant un diagramme de fibre ; ceci est une analogie qu'il est intéressant de signaler.

Les taches qui sont sur la ligne perpendiculaire à l'équateur s'étalent largement dans la direction des alignements correspondants. Ces taches proviennent d'interférences sur des plans perpendiculaires à l'axe de fibre. On observe ces taches par suite des fluctuations des cristallites imparfaitement orientés autour de l'axe de fibre.

Les taches de la zone (1 *k* 0) sont également fortement allongées dans le sens des alignements. Ceci peut être dû à un alignement légèrement imparfait des chaînes moléculaires dans leur plan. (Ce-

pendant les taches de la zone ( $1\ k\ 1$ ) sont parfaitement ponctuelles !)

Il nous semble difficile de rendre compte des intensités particulièrement fortes des taches (061) (181) et (080). Cependant comme dans le cas, précédemment étudié, des dinitrocelluloses, on peut penser que le renforcement de ces ordres particulièrement élevés doit être en relation avec une répartition périodique ou quasi périodique le long de l'axe des chaînes moléculaires des atomes d'oxygène appartenant aux groupes  $-\text{NO}_2$ . L'arc  $B_2$ , qui était large et flou dans le diagramme des dinitrocelluloses, est scindé en taches bien déterminées quand le taux d'azote est assez élevé pour que la régularité se retrouve. L'arc  $B_2$  du diagramme du dérivé trinitré est une ligne horizontale relativement fine. On le voit si l'on considère les enregistrements de la figure 24, page 88.

### **h) Passage des dinitrocelluloses au dérivé trinitré.**

Ayant défini autant que nous avons pu la structure de la trinitrocellulose, nous pouvons revenir sur l'évolution des structures, quand le taux d'azote augmente à partir de la dinitrocellulose, jusqu'à atteindre 13,52 %.

Il convient de remarquer, en premier lieu, que les structures sont décrites à partir de cadres quasi identiques : les deux réseaux, en effet, sont les mêmes à quelques changements près dans les distances réticulaires. Par rapport aux chaînes moléculaires, les mêmes plans gardent les mêmes notations : ainsi, par exemple, les chaînes ont leurs plans parallèles à (001). L'évolution de la structure en fonction du taux d'azote pourra se décrire d'une manière particulièrement simple, en suivant les taches équatoriales.

La tache  $A_1$  qui sert à calculer l'équidistance  $d_1$  des plans (101) et ( $10\bar{1}$ ) varie linéairement avec le taux d'azote dans toute la gamme des nitrocelluloses.

La tache  $A_2$  (équidistance  $d_2$ ) des plans (002) contenant les anneaux presque plans des chaînes reste à la même place et persiste jusqu'à des taux d'azote atteignant 13 % et même plus.

Lorsque le taux d'azote atteint ces valeurs,  $A_2$  s'affaiblit rapidement, tandis que les taches  $A_1^2$  se dégagent de la large tache qui toujours accompagnait  $A_2$  même dans les dinitrocelluloses.

Les taches  $A_2^1$  peuvent déjà se pointer sur le diagramme que donne une ramie nitrée à 12,90 %. Elles ne deviennent cependant parfaitement nettes que lorsque le taux d'azote dépasse 13,08 %.

Entre des pourcentages d'azote de 12,90 et 13,2, il y a coexistence, sur les diagrammes, des taches  $A_2$  et  $A_2^1$  ( $A_2$  reste cependant faible en général ; quand nous parlerons de la stabilisation, nous reviendrons sur la coexistence possible des taches  $A_2$  et  $A_2^1$ ).

Après un taux d'azote de 13,25 % nous n'avons jamais plus observé la tache  $A_2$ .

Tout ce que nous venons de dire se résume dans le tableau suivant qui groupe les valeurs de  $d_1$ ,  $d'_1$ ,  $d_2$  et  $D$ . ( $D$  est l'équidistance mesurée à partir des taches  $A_2^1$  du diagramme de la trinitrocellulose.)

TABLEAU 7.

| $N\%$ | $d$ (101)<br>Dinitro Trinitro | $d'_1$ (202)<br>Dinitro Trinitro | $d_2$ (002)<br>Dinitro | $D$ (012)<br>Trinitro |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 10,54 | 6,84                          |                                  | Très faible            | ne peut               |
| 11,46 | 6,93                          |                                  | 4,0                    | se                    |
| 12,30 | 7,08                          | Inexistant                       | 4,0                    | définir               |
| 12,66 | 7,13                          |                                  | 4,0                    |                       |
| 12,90 | 7,15                          | 3,55 (faible)                    | 4,0                    | 4,72                  |
| 13,05 | 7,15                          | 3,55                             | 4,0                    | 4,72                  |
| 13,08 | 7,17                          | 3,58                             | 4,0                    | 4,72                  |
| 13,25 | 7,21                          | 3,60                             | 4,0                    | 4,53                  |
| 13,51 | 7,25                          | 3,62                             | Inexistant             | 4,53                  |

On peut en quelque sorte distinguer trois types de nitrocellulose :

- le type dinitro ;
- le type de transition ;
- le type trinitrocellulose.

Cette distinction est uniquement faite pour la commodité du langage ; nous ne voulons pas du tout dire qu'il faut considérer, suivant le taux d'azote, trois types distincts de nitrocelluloses. Il s'agit seulement de trois stades dans l'évolution des structures.

Avant de pouvoir interpréter complètement le tableau 7, il faut examiner comment se présente, du point de vue de la structure cristalline, la « stabilisation ».

### i) La stabilisation.

Tous les examens de structure présentés dans ce qui précède ont été faits sur des produits stabilisés suivant les méthodes habituelles et reconnues efficaces par expérience.

Nous avons fait des examens roentgénographiques sur les nitrocelluloses avant stabilisation, dans les cas suivants :

Nitroramie dont le taux d'azote final est 12,66 % (type dinitrocellulose).

Nitroramie dont le taux d'azote final est 13,05 % (type de transition).

Nitroramie dont le taux d'azote final est 13,52 % (type trinitrocellulose).

1° On ne voit, sur les diagrammes des dinitrocelluloses, aucun effet de la stabilisation.

2° Les ramies nitrées à 13,52 %  $N$ , non stabilisées, présentent la tache  $A_2$ , très faible, mais cependant très nette. *Par la stabilisation, cette tache disparaît.*

La disparition de la tache  $A_2$  avait été signalée par HESS et TROGUS [62].

3° Il n'en est plus de même avec les ramies nitrées au voisinage immédiat de 13 %  $N$ . Par simple ébullition dans l'eau, on ne peut pas faire disparaître la tache  $A_2$ .

On sait que l'eau, par dissolution, débarrasse les fibres de nitrocellulose, de composés divers dont la décomposition serait rapide. (Polysaccharides nitrés, peut-être également des composés intermédiaires.) Nous ne voulons pas étudier ici le rôle stabilisant de l'eau bouillante. Nous voulons seulement examiner quelle est l'action de l'ébullition prolongée sur la structure des trinitrocelluloses.

Dans le cas des dérivés les plus nitrés, on peut penser que par l'ébullition prolongée dans l'eau, on provoque le plissement des chaînes moléculaires. Malgré la présence d'une grande charge en groupes nitriques, il resterait des cristallites entiers dont les chaînes auraient gardé la forme droite, non plissée ; c'est à ces cristallites ayant gardé la forme cristalline de la dinitrocellulose que seraient dues les taches  $A_2$ . Au cours de la stabilisation, les chaînes saturées

de radicaux acides trouveraient leur forme plissée correspondant à leur plus grande stabilité.

On ne peut guère imaginer une autre explication ; il faut en effet admettre que les taches  $A_2$  qui sont présentes avant la stabilisation, sont les mêmes que celles qui caractérisent la structure cristalline des dinitrocelluloses. Parmi les phases distinctes des nitrocelluloses (sucres, polysaccharides inférieurs à un état plus ou moins nitré) éliminées par dissolution dans l'eau, on ne peut guère imaginer qu'il y en ait qui restent pour donner la tache  $A_2$ .

D'après HESS et TROGUS, cette tache  $A_2$  provient d'un produit intermédiaire entre la cellulose et la cellulose nitrée qui n'aurait pas été complètement décomposé dans le bain de nitration. On ne peut alors pas s'expliquer pourquoi cette tache  $A_2$  resterait, même après la stabilisation, dans les diagrammes que donnent les celluloses nitrées au voisinage immédiat de 13 % et que nous avons appelées du « type de transition ».

Comment faut-il considérer ces produits du type de transition ? La simple ébullition dans l'eau ne fait pas disparaître l'arrangement caractéristique des dinitrocelluloses existant dans certains cristaux.

Doit-on en conclure qu'on a, dans les ramies nitrées au voisinage de 13 %, coexistence de trinitrocellulose et de dinitrocellulose ?

Avant de répondre à cette question, il convient de se rappeler qu'une nitrocellulose de taux d'azote élevé ne se présente pas du tout comme un produit parfaitement homogène. Il y a toujours un certain taux de substance soluble dans le mélange éther-alcool. Ce taux de substance soluble peut atteindre 30 % dans certains échantillons nitrés entre 12,9 et 13,2 %  $N$ . Les défauts d'homogénéité sont cependant faibles, car rien n'en peut être décelé au microscope polarisant.

Nous avons donc cherché à voir si, par le lavage des fibres au mélange éther-alcool, on pouvait faire disparaître les taches  $A_2$  qui persistent après la stabilisation à l'eau bouillante.

Malheureusement, le mélange propre à dissoudre les dinitrocelluloses, « gélatinise » les fibres de trinitrocellulose ; après séchage de ces fibres, le produit n'est plus que de très mauvaise qualité cristalline. La structure intracristalline a été altérée notablement. Toutes les taches qui étaient nettes deviennent floues ; en particulier, les taches  $A'_1$  sont presque fondues en un halo ; la tache  $A'_1$  est

élargie. On peut cependant dire qu'entre le halo venant de la fusion des taches  $A_2^1$  et la tache  $A'_1$  du diagramme de la trinitro, il n'y a plus de tache  $A_2$ . Malgré cela, il est difficile de conclure avec certitude. On ne peut pas, en effet, affirmer la disparition de toute trace du réseau de dinitrocellulose, du seul fait qu'on ne voit plus la tache  $A_2$ . Celle-ci peut être délavée comme le reste du diagramme au point de n'être plus apparente entre les taches  $A_2^1$  et  $A'_1$ .

En opérant avec la ramie nitrée du type intermédiaire la plus voisine du dérivé trinitré (13,25 % N), et en opérant le lavage avec précaution, on a pu avoir un résultat plus concluant. Les fibres étaient maintenues tendues par un tendeur à vis (sans ressort) de sorte que la longueur des fibres restait constante. On les trempait 5 à 10 minutes dans une cuvette contenant du mélange éther-alcool, on arrosait les fibres abondamment de ce solvant à l'aide d'une pissette. La gélatinisation, si elle a eu le temps de se faire un peu, n'a pas altéré la régularité des cristallites ; on a conservé très nettes les taches  $A_2^1$  et  $A'_1$ . La tache  $A_2$  sans avoir disparu avait notablement diminué en intensité. On peut donc dire, jusqu'à plus ample informé, que *les nitrocelluloses du type intermédiaire se présentent comme des mélanges de cristallites ayant les deux types de structure : dinitro et trinitrocellulose.*

Nous avons essayé un traitement moins énergique que celui qu'on fait avec le mélange éther-alcool. Nous avons lavé les fibres dans de l'alcool pur par agitation pendant 24 heures, à la température ordinaire. Après séchage, on a fait les diagrammes. Rien n'a changé ; la tache  $A_2$  est restée à sa place. Elle se voit quoique la qualité de la structure ait été légèrement altérée par l'action de l'alcool sur les fibres.

Cet examen que nous avons fait de la stabilisation est notoirement incomplet. Il y aurait lieu, par exemple, d'examiner avec soin le rôle d'une stabilisation, par ébullition dans l'alcool, sur la structure d'une nitrocellulose fortement nitrée. La recherche du taux de substance soluble dans divers solvants devrait soigneusement accompagner tout examen de structure. En même temps qu'on préciserait comment les opérations de stabilisation agissent sur la structure cristalline, on pourrait confirmer la nature exacte des nitrocelluloses que nous avons appelé du « type intermédiaire » et qui présentent tous les caractères de mélanges.

*Remarque.* — Avant de clore cette étude sur les structures des nitrocelluloses, nous devons dire la grande déception que nous avons eue lorsque nous avons fait l'examen de ramies nitrées à 14,14 % *N*, c'est-à-dire au taux théorique maximum correspondant au tri-éther (1).

Aucune amélioration des diagrammes n'a pu être observée par rapport à ce que nous avons obtenu avec un taux d'azote de 13,52%! Au contraire, la qualité cristalline du produit était très inférieure à celle des nitroramies dont nous avons décrit les diagrammes. Quand on veut élever le taux d'azote au voisinage du taux théorique, on retrouve des phénomènes d'hydrolyse qui altèrent rapidement la qualité cristalline des fibres. De plus, le produit final ne peut être obtenu qu'après une stabilisation à l'alcool. L'ébullition avec l'alcool provoque toujours une légère « gélatinisation », ce qui contribue également à diminuer la qualité cristalline de la nitrocellulose.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Malgré les points obscurs que nous avons signalés au cours de l'exposé des structures des nitrocelluloses, il est aisé de se faire une image de l'évolution de ces structures lorsque le taux d'azote varie d'une manière continue.

Sitôt que la composition du bain sulfo-nitrique est telle qu'on a « nitration » de la cellulose et non plus hydrolyse ou gonflement, le produit nitré se présente avec une structure propre très nette. A ce moment où les nitrocelluloses fibreuses commencent à exister d'une manière sûre en tant que produit homogène, on a un dérivé correspondant à 1,83 groupes —OH éthérifiés (taux d'azote *N* % = 10,5), ce qui est très voisin de la dinitrocellulose. Dans les cristallites, les chaînes moléculaires sont écartées, ainsi qu'on l'a montré, par rapport à la position qu'elles avaient dans la cellulose native. L'écartement qui se fait dans le plan des anneaux de glucose est juste assez grand pour que de chaque côté des chaînes, on ait la place permettant aux groupes —NO<sub>2</sub> de se substituer aux atomes d'hydrogène. Même dans les produits faiblement nitrés les chaînes

---

(1) Une méthode pour faire de la trinitrocellulose à 14,14 % *N* a été mise au point par M. TROMBE et M<sup>lle</sup> G. PETITPAS [69].

Nous devons à M. TROMBE, l'échantillon que nous avons examiné et dont nous parlons ici.

moléculaires sont très probablement déjà en partie plissées, mais très irrégulièrement : ainsi peut-on s'expliquer deux particularités importantes des diagrammes de ces celluloses de faible taux de nitration :

1° le halo entourant  $A_2$  ;

2° le fait que cette interférence  $A_2$  est faiblement marquée si on compare cette tache à ce qu'elle est dans la cellulose native.

A mesure que les chaînes moléculaires se chargent en groupes nitriques, la tendance à la régularité se précise ; pour un taux d'azote légèrement supérieur à 13 % le plissement des chaînes atteint la régularité qui permet l'obtention d'un diagramme complet et la définition d'une période le long de l'axe de fibre  $b$ .

D'après les diagrammes, on peut même se rendre compte de la manière dont, petit à petit s'acquiert cette régularité.

Si l'on examine les produits que nous avons appelés du type intermédiaire, dans une fibre, il y a des cristallites qui ont acquis leur état stable, c'est-à-dire dont les chaînes sont plissées, et d'autres, dans lesquels les chaînes restent non transformées. C'est à peu près sûrement parce que l'homogénéité de la nitration n'est pas parfaite quand on passe d'un cristallite à un autre. Tout ceci revient à dire que ces produits que nous avons appelés du type intermédiaire sont formés par la coexistence de cristallites ayant gardé une structure de dinitro, et de cristallites ayant acquis la forme stable caractérisant la trinitrocellulose.

Il existe à peu près sûrement une limite pour la charge en groupes  $\text{—NO}_2$  que doit posséder un cristallite pour qu'il se transforme et acquière la forme stable des trinitrocelluloses. On imagine difficilement des expériences à faire pour préciser cette limite. Les cristallites, qui, dans une fibre nitrée à 13 %  $N$ , par exemple, gardent la forme cristalline de dinitrocellulose, peuvent être chargés de groupes  $\text{—NO}_2$  au maximum compatible avec cette forme. On conçoit alors que les différences d'homogénéité dont nous parlions quelques lignes plus haut, puissent être très petites.

Quand le taux d'azote est suffisamment grand, si l'état stable n'est pas atteint dans le bain de nitration, l'ébullition dans l'eau, au cours de la stabilisation, favorise la transformation.

On peut s'exprimer autrement. Comme les variations de taux d'azote sont parfaitement continues en fonction de la composition

du bain de nitration, *on a des solutions solides dans les réseaux de la dinitro- et de la trinitrocellulose.*

Dans le réseau de la dinitrocellulose, où exactement 2 *OH* sur 3 sont éthérifiés, si l'on a des déficiences, c'est-à-dire si certains oxhydrides restent libres, on peut dire que l'on a des cristaux mixtes de cellulose et de dinitro ; si le nombre d'oxhydrides éthérifiés est supérieur à 2, on a affaire à une solution de trinitro, dans le réseau de la dinitrocellulose.

De même, on peut définir des cristaux mixtes ayant le réseau de la trinitro.

On a vu ce que signifiait réellement cette notion de cristaux mixtes quand on a affaire à des molécules extrêmement dissymétriques. Dans cet exemple de la nitration de la cellulose, nous avons vu les grandes analogies entre les structures des différentes phases solides rencontrées ; d'autre part, on a pu trouver des preuves relatives à la répartition des groupes nitriques le long des chaînes moléculaires. C'est ainsi que l'on a pu établir le vrai sens, que dans ce cas, prend le terme de « cristaux mixtes ».

On a montré également comment on passait insensiblement du réseau de la dinitrocellulose à celui de la trinitro ; cet exemple illustre ce qu'il faut entendre par « solubilité réciproque » des produits. On étaye ainsi la correspondance que nous avons établie entre deux langages : celui qui, se souvenant des habitudes de la thermodynamique, emploie les termes de solubilité et de cristaux mixtes ; et celui qui, s'appuyant sur des schémas de structures, emploie le terme de « réactions topochimiques ».

En même temps nous avons défini aussi complètement que possible, les caractères structuraux de la nitration.



## CHAPITRE IV

### Examen des cotons nitrés.

---

Nous avons fait sur les cotons nitrés, le même examen que sur les fibres de ramie. Le but de ces essais était de se rendre compte comment les phénomènes décrits apparaissaient quand on n'a plus affaire à des cristallites régulièrement orientés autour d'un axe de fibre.

Avec le linters comme matière première, nous avons obtenu des nitrocelluloses ayant des taux d'azote variant de 13,9 % à 11,35 % *N*. Le procédé d'obtention de ces cotons nitrés est celui utilisé habituellement dans l'industrie des cotons-poudre. On trempe le coton pendant une heure à 30° dans un mélange sulfonitrique contenant 22 % de  $NO_3H$  et ayant une teneur en eau variable suivant le taux d'azote à obtenir. Dans les domaines ainsi définis de la surface de nitration la réaction se fait facilement. Les cotons nitrés ont été stabilisés par ébullition avec de l'eau distillée pendant 40 heures. La méthode de dosage de l'azote est celle du nitro-mètre de LUNGE. Le coton nitré à 13,9 % a été obtenu en poursuivant avec  $P_2O_5$  une nitration déjà avancée avec  $SO_4H_2$ . La stabilisation a été faite par l'alcool (1).

Les röntgénogrammes, type DEBYE et SCHERRER, de ces cotons nitrés présentent les caractères suivants (le diaphragme limitant le faisceau de rayons X était de 4/10 mm. de diamètre ; la radiation X employée était encore celle du cuivre) :

---

(1) Toutes les préparations des cotons nitrés ont été faites au Laboratoire central des Poudres, sous la direction de M. DESMAROUX, et de M. DEMOUGIN. Nous devons l'échantillon de coton nitré à 13,9 %, à l'obligeance de M. MURRAOUR.

a) Ils ont tous en commun un cercle net, de diamètre correspondant à un intervalle réticulaire bien défini compris entre 6,9 et 7,3 Å. Cette dimension s'accroît régulièrement de la plus petite valeur correspondant au coton le moins nitré, à celle qui correspond au coton le plus nitré, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU 8.

| % N dans l'échantillon | $d$ en Ång. |
|------------------------|-------------|
| 11,35                  | 6,92        |
| 11,55                  | 6,95        |
| 11,7                   | 7,0         |
| 12,10                  | 7,05        |
| 13,4                   | 7,25        |
| 13,9                   | 7,3         |

b) La trinitrocellulose (coton à 13,9 % N) présente deux cercles nets intenses, aussi précis que le cercle intérieur décrit dans le paragraphe (a). Ils correspondent à des angles définis par :

$$2 \operatorname{tang} 2 \theta = 0,70$$

$$2 \operatorname{tang} 2 \theta = 0,94$$

ce qui donne des distances réticulaires respectivement égales à 4,5 et 3,5 Ång.

Les cotons de taux d'azote inférieur à 13,9 donnent ces deux cercles élargis et ayant leurs intensités diminuées ; ces caractères deviennent de plus en plus remarquables à mesure que baisse le taux d'azote. Déjà pour le coton à 12,10 %, on ne peut plus distinguer deux anneaux, mais deux plages concentriques uniformes adjacentes ; celle qui est extérieure est plus claire que l'autre.

Nous devons ajouter que nous avons eu besoin de contrôler l'homogénéité de nos produits par l'examen au microscope polarisant suivant les méthodes indiquées par DE CHARDONNET, puis par TISSOT [70] et rappelées dans l'ouvrage de HESS [71], au moins autant que cela peut se faire en opérant sur des fibres de coton.

Des produits qui, à l'examen, se présentent comme hétérogènes, c'est-à-dire qui donnent, sur la surface des fibres, des teintes tirant sur celle de la trinitrocellulose, et à l'intérieur, des couleurs caractérisant une nitration moindre, donnent des diagrammes mixtes sur

lesquels on distingue plus ou moins facilement deux cercles nets se détachant sur un halo.

Nous pouvons signaler en passant, que le diagramme de rayons X nous a souvent servi à *contrôler l'homogénéité de nitrification d'un échantillon de nitrocellulose de taux d'azote connu*. La méthode est particulièrement commode quand on a affaire à des produits peu nitrés. Dans ce cas, on voit aisément se détacher les cercles nets dus à un produit très nitré, même si ce dernier est en petite quantité.

Ce que nous observons avec les cotons nitrés est évidemment identique à ce qui a été décrit plus haut relativement aux nitro-ramies. Si l'on compare les diagrammes des nitrocotons, à ceux des nitroramies, on constate que dans tous les cas, le cercle intérieur  $\Gamma_1$  du diagramme de DEBYE et SCHERRER que donne un nitrocoton, correspond aux taches intenses équatoriales appelées  $A_1$  de la nitro-ramie.

Les cercles extérieurs intenses du diagramme du coton nitré à 13,9 peuvent être considérés comme la superposition de plusieurs réflexions sur des plans réticulaires différents.

Le tableau 9 montre la correspondance qu'on peut établir entre le diagramme de poudre et le diagramme de fibre de la trinitrocellulose.

TABLEAU 9.

| Anneaux<br>du diagramme de coton nitré à 13,9 % |                 | Taches correspondantes<br>du diagramme de ramie |         |
|-------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|---------|
| Désignation                                     | $d \text{ \AA}$ | Désignation                                     | Indices |
| $\Gamma_1$                                      | 7,4             | $A_1$                                           | 101     |
| $\Gamma_2$                                      | 4,5             | $A'_2$                                          | 012     |
|                                                 |                 |                                                 | 141     |
|                                                 |                 |                                                 | 150     |
| $\Gamma_3$                                      | 3,5 environ     | $A'_1$                                          | 202     |
|                                                 |                 |                                                 | 161     |
|                                                 |                 | Arc $B_2$                                       | 080     |
|                                                 |                 |                                                 | 181     |

Si l'on a affaire à un coton faiblement nitré, correspondant par exemple à la dinitrocellulose, les deux plages que nous appellerons ( $\Gamma_2 \Gamma_3$ ) correspondent évidemment aux deux larges taches diffuses que nous avons décrites, l'une entourant la tache nette, mais relati-

vement faible  $A_2$ , l'autre constituant ce que nous avons appelé l'arc  $B_2$ .

La tache  $A_2$ , elle-même, devrait donner un cercle net, mais s'il existe, il est noyé dans les halos ( $\Gamma_2 \Gamma_3$ ) et on ne peut pas le discerner.

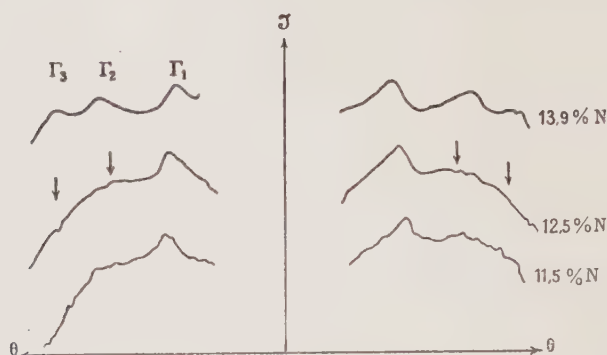


FIG. 34. — Enregistrements des diagrammes des cotons nitrés.

Sur aucun des diagrammes de cotons nitrés, on ne distingue de cercles provenant des arcs  $B_1$  et  $B_3$  de faible intensité.

*En résumé*, des plans réticulaires ne faisant sûrement pas intervenir la période le long de l'axe de fibre, il ne reste que l'*anneau de plus petit diamètre*, correspondant à la tache  $A_1$ .

Dans la figure 34, on a représenté les enregistrements photométriques des diagrammes de trois cotons nitrés à des taux d'azote différents. On voit nettement trois cercles sur le diagramme (a) ; on distingue deux changements d'orientation sur le diagramme (b), et on ne voit plus qu'une seule plage uniforme sur le diagramme (c), en plus du cercle de petit diamètre appelé  $\Gamma_1$ .

Cet examen des cotons nitrés, quoiqu'il donne avec moins de précision les mêmes résultats que l'étude des ramies nitrées, peut être intéressant surtout pour deux raisons :

En premier lieu, il montre que, *sans qu'il soit besoin d'aucune détermination cristallographique*, les anisotropies de structure se révèlent directement sur les diagrammes de rayons X, même sur ceux du type DEBYE et SCHERRER.

Les simples diagrammes de cotons nitrés, faits sans aucune précaution spéciale, montrent d'une manière évidente que des éléments

de structure restent toujours bien définis alors que d'autres se modifient profondément quand on ajoute des groupes nitriques dans la structure de la cellulose.

Ceci peut être immédiatement comparé à d'autres phénomènes, par exemple, à ceux qu'a observé MULLER relativement aux paraffines à longues chaînes [72]. Les diagrammes obtenus par MULLER montrent directement, avant toute interprétation, que les divers plans réticulaires se comportent de manières considérablement différentes vis-à-vis des variations de températures. U. HOFFMANN et FRENZEL ont montré de même, que le gonflement du graphite et des acides graphitiques affectait seulement certains éléments de la structure de ces corps [73]. Tout dernièrement, P. CORRIEZ étudia la relation entre le taux de matières volatiles contenues dans des anthracites naturelles et les différences décelables dans les diagrammes de RÖNTGEN que donnent ces charbons. P. CORRIEZ trouva des caractères tout à fait analogues à ceux que nous décrivons ici [74].

Dans tous ces cas, comme dans celui qui nous intéresse de la nitrocellulose, on ne peut que gagner en cherchant à identifier les éléments cristallographiques auxquels se rapportent les anisotropies observées. Mais il peut être important de noter, que même à l'examen des diagrammes de DEBYE et SCHERRER, se révèlent les caractères essentiels d'une réaction topochimique comme l'est la nitration de la cellulose.

Un autre intérêt de cette étude faite sur les cotons nitrés est de permettre une interprétation des diagrammes des films que nous étudierons par la suite.





## TROISIÈME PARTIE

# LA GÉLATINISATION ET LA DISPERSION DE LA NITROCELLULOSE

---

### CHAPITRE V

## Action de l'acétone sur les nitrocelluloses.

---

### a) Préliminaires.

Des fibres de coton ou de ramie nitrées, plongées dans l'acétone liquide, gonflent, forment un gel et finalement passent en solution. La solution de nitrocellulose dans l'acétone est le type de la solution colloïdale. Sa viscosité peut être très grande ; les caractères colloïdaux d'une telle solution dépendent de nombreux facteurs, entre autres, du taux d'azote des fibres initiales, des traitements qu'elles ont subi, de la teneur en eau du solvant. Dans l'un des chapitres qui suivront, nous reviendrons sur le passage des nitrocelluloses en solution dans l'acétone.

On dit aussi quelquefois que l'acétone est un « gélatinisant » pour la nitrocellulose. Bien qu'il soit difficile de donner de ce mot une définition précise, il a un sens qui est parfaitement clair. Ce sens vient surtout de la pratique industrielle. On dit par exemple : l'eau gélatinise légèrement la cellulose et c'est pour cette raison que l'on peut faire du papier avec de la pâte faite d'eau et de pulpe de cellulose. Par contre, on ne peut pas faire de papier avec de l'eau et de la nitrocellulose, on dit que l'eau ne « gélatinise pas » la nitrocellulose ; mais on peut faire du papier avec la nitrocellulose et de l'alcool. L'alcool est dit un « gélatinisant » pour la nitrocellulose, surtout si celle-ci est de faible taux d'azote ; si à l'alcool on ajoute

de l'éther, la gélatinisation est meilleure ; si le taux d'azote des fibres ne dépasse pas 12,8 % *N*, non seulement il y a « gélatinisation », mais les fibres passent en solution.

D'autre part, en présence de traces d'acétone, ou dans la vapeur de ce solvant, les fibres nitrées acquièrent des propriétés mécaniques remarquables : elles acquièrent une véritable plasticité.

En général, on dit qu'un corps « gélatinise » un produit fibreux comme la cellulose ou la nitrocellulose, quand, par des mélanges en proportions convenables du corps avec les fibres, on arrive à donner à ces dernières des propriétés de plasticité qu'elles n'ont pas d'elles-mêmes. On peut même arriver dans certains cas, à un « gel » parfaitement plastique. Nous nous contenterons pour l'instant de cette définition du mot « gélatinisant ». Nous verrons plus loin comment on peut la préciser. L'étude présentée dans ce chapitre va nous permettre de définir dans le détail quelles sont les modifications qui s'opèrent dans la structure intime des cristallites de nitrocellulose sous l'action de l'acétone. Nous trouverons que la cause de ces propriétés plastiques acquises par les fibres est de nature structurale. Enfin, en étudiant la structure des films, nous pourrions saisir ce qu'est réellement la « dissolution » de la nitrocellulose dans l'acétone.

Nous pensons ainsi décrire en détail un cas particulier du phénomène de « gélatinisation ».

### **b) Etat de la question.**

L'industrie des matières plastiques a toujours eu grand intérêt à connaître ces phénomènes de gélatinisation. L'industrie des poudres à fusil et à canon, celle des films photographiques et cinématographiques, celle des peintures, des laques, des vernis, ont toujours attaché un intérêt particulier à l'action de l'acétone sur les nitrocelluloses. Aussi de nombreuses études ont-elles eu pour objet la détermination des caractères de cette action. Ces études se divisent en deux groupes :

1° La première idée a été de chercher à déterminer la quantité d'acétone qui se fixe sur les fibres dans des conditions expérimentales bien définies.

2° Tout récemment, les diagrammes de rayons X ont été utilisés

pour mettre en évidence des composés définis entre la nitrocellulose et le solvant. Le premier type de recherches consiste, en général, à mettre les fibres de coton nitré dans de la vapeur d'acétone sous une pression déterminée ; la tension de vapeur du solvant est facilement imposée par un dispositif quelconque. En général c'est par différence de température entre deux enceintes communicantes qu'on règle l'équilibre. La figure 35 indique sommairement le schéma général des appareils employés [75, 76].

Il y a équilibre lorsque la nitrocellulose en *N*, qui est à la température  $T_1$ , a absorbé une quantité de solvant telle que sa tension de dissociation est égale à la tension de vapeur dans le récipient *A* à la température  $T_2$ . Il suffit de connaître la courbe des tensions de



FIG. 35.

vapeurs de l'acétone en fonction de la température, et de peser la nitrocellulose en *N* après établissement de l'équilibre. On peut, soit laisser  $T_2$  fixe : on travaille alors à tension constante ; ou bien laisser  $T_1$  fixe, et on détermine des isothermes.

Dans les recherches utilisant les diagrammes de rayons X comme moyen d'identification de phases solides, on a suivi deux méthodes : soit, que selon J.-J. TRILLAT [77] on examinât un film de nitrocellulose en cours de séchage ; soit que, d'après HESS et TROGUS [78] et leurs collaborateurs, on fit des diagrammes de fibres imbibées de solutions d'acétone dans un solvant supposé neutre vis-à-vis de la nitrocellulose.

On peut résumer les résultats de ces travaux de la manière suivante :

Les études thermodynamiques cherchent à représenter par des courbes l'absorption de la nitrocellulose en fonction de « l'activité ». Dans tous les cas considérés jusqu'ici par les divers auteurs on pouvait faire varier cette activité, sans cependant qu'on pût toujours l'évaluer en fonction des variables dont disposaient les expérimentateurs. On déterminait en réalité des courbes représentant l'absorp-

tion en fonction d'un facteur dépendant directement de l'activité. *En aucun cas on n'a eu, dans ces études, l'indice de composés définis entre la nitrocellulose et l'acétone.*

D'autre part, HESS, en Allemagne, et J.-J. TRILLAT, en France, ont décrit des diagrammes différents de ceux que donnent habituellement les nitrocelluloses. Ils en concluent, soit à l'existence de composés définis, soit à des transformations polymorphes du réseau de la nitrocellulose en présence d'acétone.

Il semble donc qu'il y ait contradiction dans les conclusions auxquelles ont conduit les deux groupes de recherches.

### c) Nouvelles recherches.

M. DESMAROUX, Directeur du Laboratoire central des Poudres, a suggéré de reprendre cette étude, à la fois du point de vue thermodynamique et du point de vue identification des phases solides par les diagrammes de rayons X. M. DESMAROUX lui-même s'est chargé de l'étude thermodynamique. Il a résumé les résultats auxquels il est arrivé dans une note parue aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences [79]. Nous sommes obligés de décrire assez complètement ce travail de M. DESMAROUX, car il forme avec l'étude roentgénographique, un ensemble qu'il est difficile de scinder.

### d) Etude thermodynamique.

M. DESMAROUX a tracé les courbes d'absorption de l'acétone pour une tension de vapeur croissante de l'acétone et à température constante. Il décrit ses expériences ainsi qu'il suit :

« La méthode a consisté à suspendre un petit paquet de nitroramie au-dessus d'une solution d'acétone et d'huile de ricin placée dans un flacon fermé avec beaucoup de soin et chauffé dans un thermostat réglé à 40° à 1/10 de degré près. La nitroramie absorbe les vapeurs d'acétone jusqu'au point où la tension de vapeur de l'acétone dans l'huile de ricin (qui à cette température n'a pour ainsi dire aucune tension propre) équilibre la tension de vapeur dans la nitrocellulose. La simple pesée du paquet de fibres donne la concentration de l'acétone dans la nitrocellulose. La tension de vapeur H correspondante, est obtenue en mesurant la tension de vapeur sur l'huile de ricin, ce

qui peut se faire par la méthode de balayage. On sait que cette tension de vapeur  $H$  est reliée d'une manière très simple à « l'activité » au sens de G. N. LEWIS [80] de l'acétone dans l'huile (ou dans la nitrocellulose). Cette activité est :

$$\alpha = H/H_0$$

$H_0$  est la tension de vapeur maxima de l'acétone à la température considérée.

Rappelons que si les solutions étaient parfaites, l'activité serait égale à la concentration moléculaire. Par l'expérience, on peut donc tracer, pour une nitrocellulose donnée, la courbe :

Concentration moléculaire  $\frac{A}{A+N}$ , en fonction de  $\alpha$  ( $A$  est le nombre de molécules d'acétone entrées dans la phase solide.  $N$  est le nombre de molécules de nitrocellulose, le poids moléculaire étant calculé pour un anneau  $C_6$ ).

La courbe de la figure 36 représente les tensions de vapeur des mélanges huile de ricin-acétone, à la température de 40° C.

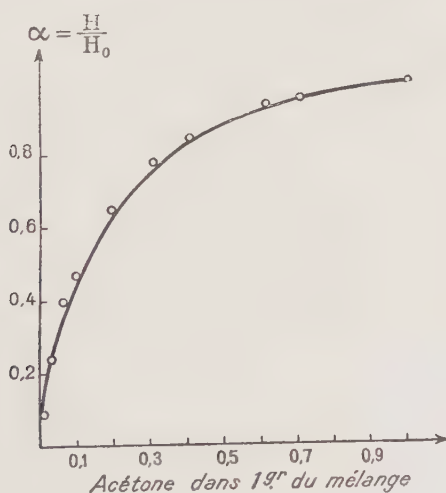


FIG. 36. — Courbe des tensions de vapeur de l'acétone dissoute dans l'huile de ricin.

Le tableau 10 réunit les mesures qui ont permis de tracer cette courbe.

Les tableaux 11 et 12 donnent les résultats des mesures d'absorption relatifs à deux ramies intrées à 11,6 %  $N$  et à 13,52 %  $N$ .

Dans la figure 37 sont tracées les courbes représentant ces résultats.

TABLEAU 10. — *Tensions de vapeurs de l'acétone dissoute dans l'huile de ricin.*

| Acétone<br>dans 1 gr. du mélange | Tension | $\alpha = H/H_0$ |
|----------------------------------|---------|------------------|
| 1,000                            | 420,0   | 1,000            |
| 0,695                            | 391,7   | 0,968            |
| 0,596                            | 382,1   | 0,944            |
| 0,393                            | 351,0   | 0,867            |
| 0,298                            | 318,2   | 0,786            |
| 0,198                            | 269,0   | 0,665            |
| 0,102                            | 188,9   | 0,467            |
| 0,0820                           | 163,1   | 0,4030           |
| 0,0407                           | 91,0    | 0,225            |
| 0,0123                           | 33,8    | 0,083            |

Le chiffre relatif à l'acétone pure a été pris dans les tables de constantes. Par suite de condensations, le nombre trouvé a été erroné (1).

TABLEAU 11. — *Absorption de l'acétone dans une ramie nitrée à 11,6 % N.*

| Activité acétone | Concentration moléculaire acétone<br>dans le solide |
|------------------|-----------------------------------------------------|
| 0,035            | 0,067                                               |
| 0,065            | 0,120                                               |
| 0,065            | 0,129                                               |
| 0,120            | 0,190                                               |
| 0,127            | 0,172                                               |
| 0,170            | 0,286                                               |
| 0,168            | 0,254                                               |
| 0,215            | 0,300                                               |
| 0,215            | 0,278                                               |
| 0,217            | 0,292                                               |
| 0,305            | 0,353                                               |
| 0,380            | 0,428                                               |
| 0,450            | 0,441                                               |
| 0,640            | 0,646                                               |
| 0,835            | 0,766                                               |

(1) Les tableaux 10, 11 et 12 ainsi que les courbes des figures 36 et 37 sont extraits d'un mémoire publié dans le « Mémorial des Poudres » 1934-35, 26, 180, par J. DESMAROUX et M. MATHIEU. Dans ce mémoire on trouvera une description plus détaillée de l'étude thermodynamique de M. J. DESMAROUX.

TABLEAU 12. — *Absorption dans une ramie nitrée à 13,52 % N.*

| Activité acétone | Concentration moléculaire acétone<br>dans le solide |
|------------------|-----------------------------------------------------|
| 0,042            | 0,059                                               |
| 0,062            | 0,093                                               |
| 0,133            | 0,199                                               |
| 0,170            | 0,201                                               |
| 0,217            | 0,255                                               |
| 0,216            | 0,248                                               |
| 0,305            | 0,368                                               |
| 0,380            | 0,390                                               |
| 0,465            | 0,466                                               |
| 0,630            | 0,583                                               |
| 0,752            | 0,709                                               |
| 0,830            | 0,738                                               |

Au premier examen de ces courbes, on voit qu'il n'y a pas trace de discontinuité dans les tensions de vapeur.

D'autre part, ces courbes ont une allure tout à fait régulière, voisine de la droite qui indiquerait une solution parfaite.

Une autre particularité remarquable est la quasi-identité des deux courbes alors que les proportions des — OH étherifiés est fort différente ; l'une des nitroramies se rapproche de la dinitro, l'autre de la trinitrocellulose. Dans sa note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, M. DESMAROUX signale que cette identité de l'absorption de l'acétone par les nitrocelluloses de divers taux d'azote se déduit également des résultats de JENKINS, BENNET et RUBINSTEIN.

Il convient d'insister sur la grande simplicité de la méthode avec laquelle M. DESMAROUX a tracé les courbes d'absorption. Ce qui est très important dans cette méthode, c'est que par une simple transposition, elle permet d'obtenir les diagrammes de rayons X des fibres, dans les conditions mêmes où M. DESMAROUX les a examinées. En d'autres termes, M. DESMAROUX ayant tracé point par point un diagramme qui fixe les conditions de formation d'une phase solide, nous avons pu faire le spectre de diffraction de rayons X identifiant cette phase, dans les conditions mêmes de sa formation.

Evidemment, pour cet examen roentgénographique, nous avons cherché à utiliser de la matière la mieux orientée possible, afin d'obtenir des diagrammes de fibres constitués par des taches plutôt que des diagrammes formés de cercles. Pour cela, nous avons utilisé des nitroramies ayant conservé une bonne orientation, préparées sui-

vant la méthode de M. BRISSAUD, décrite au chapitre II. Ce sont ces mêmes nitroramies dont s'est servi M. DESMAROUX dans les expé-

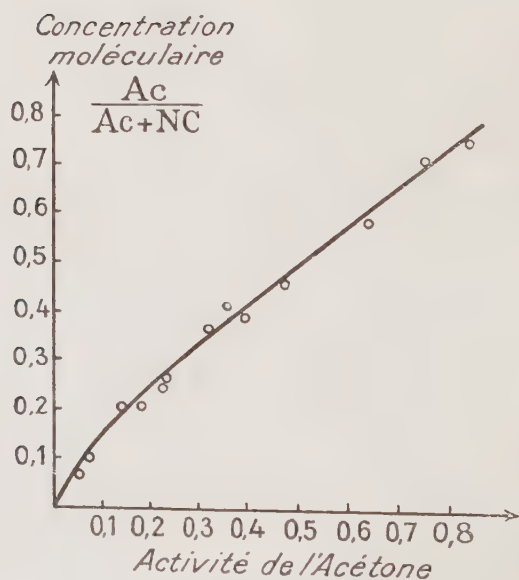
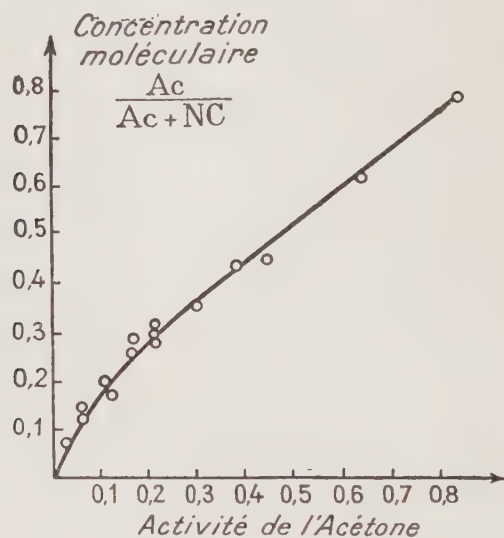


FIG. 37. — Courbes d'absorption.

[Extrait du Mémoire de M. J. DESMAROUX (79).]

riences décrites plus haut. Ainsi, tous les examens, thermodynamiques et rœntgénographiques, ont été faits sur les mêmes produits.

### e) Examens röntgénographiques.

Pour faire les diagrammes de rayons X, les fibres étaient montées dans une chambre isotherme maintenue à 40°, où elles étaient soumises à la pression partielle d'une solution d'acétone dans l'huile de ricin. La figure 38 représente la chambre que nous avons utilisée.

La constance de la température était assurée par une double enveloppe où circulait de l'eau venant d'un thermostat à régulateur. Les fenêtres qui permettent le passage des rayons X, tout en assurant l'étanchéité de la chambre, étaient faites de boudruche de très bonne qualité. On peut également employer une feuille d'aluminium de 2 à 3 centièmes de millimètre. Si on emploie de l'aluminium, il faut que la feuille soit écrouie et non recuite. La boudruche a le grand avantage de ne donner aucun diagramme de diffraction. L'aluminium donne un diagramme ; si le métal n'a pas été recuit, on a des cercles de DEBYE et SCHERRER pour lesquels les angles sont très supérieurs à ceux qui correspondent aux réflexions observées sur la nitrocellulose. Si l'aluminium est recuit, le fond continu de l'anticathode donne des taches aux petits angles, ce qui est très gênant. La feuille de boudruche ou d'aluminium est collée à la « seccotine » sur un gros bouchon de laiton à vis, qui porte lui-même, derrière la fenêtre, les pinces soutenant l'échantillon. Il suffit de dévisser ce bouchon pour pouvoir, sans abîmer la fenêtre, changer l'échantillon. Le collimateur est porté par un bouchon identique. La figure 38 représente la coupe horizontale suivant l'axe des bouchons. L'étanchéité entre les bouchons et le corps de la chambre est assurée par des rondelles de caoutchouc. Le réglage de la position de l'échantillon au centre de la chambre photographique cylindrique se fait par l'interposition d'une cale qui définit l'écrasement du joint du caoutchouc. Le bouchon est percé d'une ouverture conique à grand angle, de manière que le métal ne puisse gêner le passage des rayons diffractés.

Nous avons soigneusement desséché les appareils et les matières : l'huile, par chauffage à 150° ; l'acétone par conservation sur du chlorure de calcium ; les fibres par un séjour de 2 ou 3 heures à l'étuve à 90° ; enfin les flacons et la chambre, par passage d'un courant d'air chaud et sec.

Chaque expérience est faite de la manière suivante : Les fibres

sont tendues verticalement devant la fenêtre. On verse le mélange acétone-huile de ricin dans la chambre. On met en route l'eau chaude

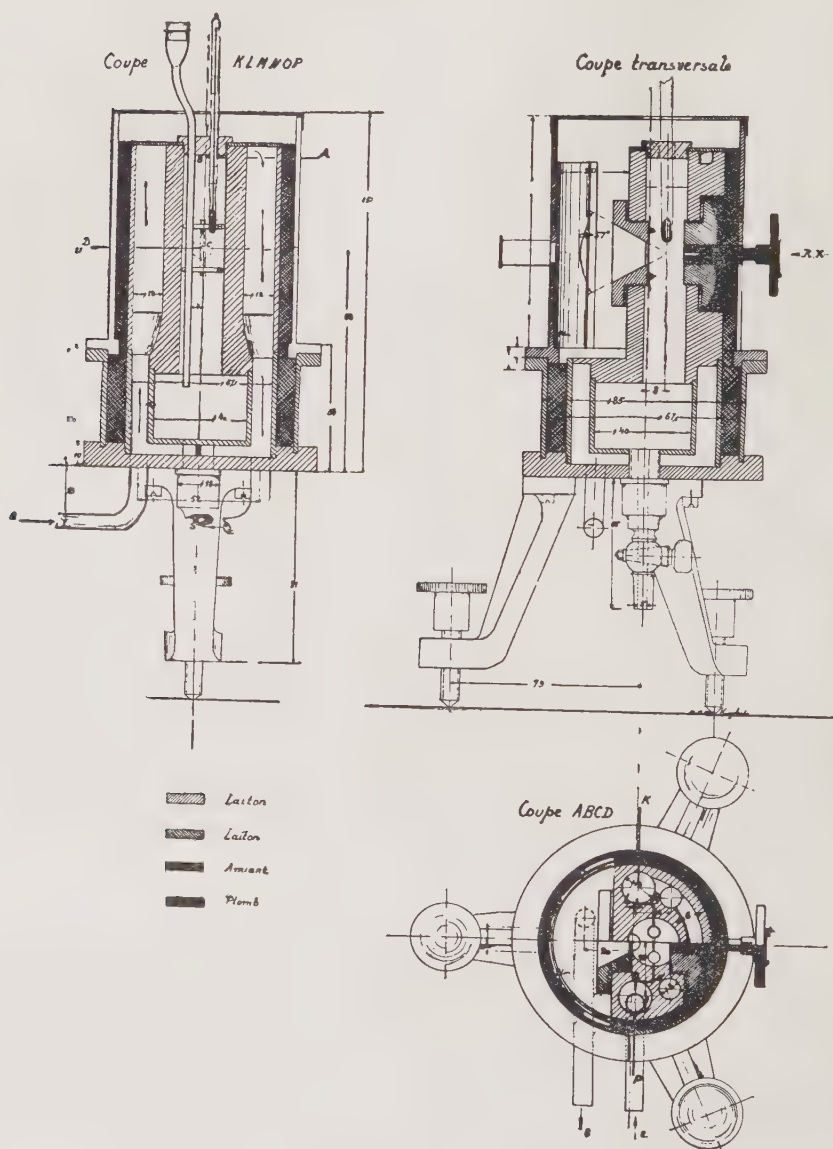


FIG. 38. — Appareil isotherme ayant servi à l'étude de l'absorption de l'acétone par les nitrocelluloses.

de circulation. En une heure environ, l'ensemble est porté à la température de 40°. On suit, en fonction du temps, la pénétration de



(d)

(e)

FIG. 39.

Diagrammes des nitroramies après absorption d'acétone :

(d) Ramie à 11,6 ‰ N.

(e) Ramie à 13,52 ‰ N.

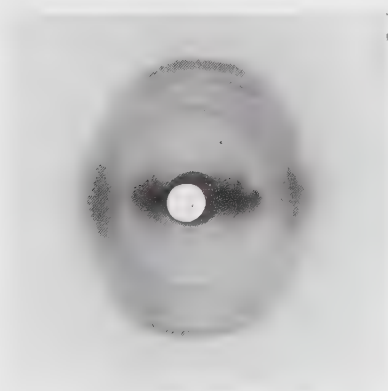


FIG. 45.

Diagramme de trinitrocellulose dans la vapeur acétone-eau.



l'acétone dans les fibres ; on admet que l'absorption est achevée quand le diagramme ne varie plus avec le temps. L'expérience a montré que cet équilibre était atteint après trois heures de contact des fibres avec la vapeur : nous l'avons vérifié par deux expériences où le chauffage de la chambre a été prolongé pendant 56 heures. D'une manière générale, les diagrammes étaient pris 5 ou 6 heures après que la température de la vapeur avait atteint 40°. D'une expérience à l'autre on ne change pas la fibre afin de pouvoir comparer, avec la meilleure précision, les distances entre taches, mesurées sur les clichés. Le soir l'appareil était complètement vidangé de la solution et celle-ci était conservée pour en récupérer l'huile par chauffage à 150°.

On vérifie la mobilité de l'équilibre de la manière suivante : soit un échantillon qui a subi les actions successives de solutions de plus en plus riches en acétone. Pour une composition donnée de la solution, on a un certain diagramme accusant certaines distances réticulaires. On peut avec une solution identique, opérer sur un échantillon de nitroramie qui n'a pas encore subi l'action des vapeurs d'acétone. Le résultat est le même dans les deux cas. Ce résultat dépend donc uniquement, pour un type de nitroramie, de la seule concentration de la solution expérimentée.

### f) Résultats.

Les examens roentgénographiques ont porté sur les mêmes échantillons que ceux examinés par M. DESMAROUX dans son étude thermodynamique. On a donc deux séries de diagrammes : l'une relative à la ramie nitrée à 11,6 % *N* ; l'autre, à la nitroramie à 13,52 % *N*.

On n'a pas reproduit dans ce mémoire tous les diagrammes obtenus. Il est trop difficile de le faire avec fidélité. Nous avons seulement donné (fig. 39) Planche II un diagramme de chacune des deux nitroramies après absorption d'acétone. On pourra les comparer utilement aux diagrammes de la figure 17, malgré les défauts de la reproduction. Cependant, suivant la méthode que nous avons employée à propos des nitrocelluloses, dans les chapitres précédents, nous avons enregistré au microphotomètre, les équateurs de chaque cliché. Dans les figures 40 et 41 ces enregistrements sont reproduits. Par l'examen des clichés, ou des enregistrements, on peut établir les points suivants :

1° CARACTÈRES GÉNÉRAUX : *A aucun moment on ne trouve l'indice de la formation d'un composé défini.* Les diagrammes varient d'une manière continue lorsque croît la concentration en acétone. Les positions de certaines taches changent. Toutes les taches deviennent moins nettes. A aucun moment, pour aucune proportion parti-

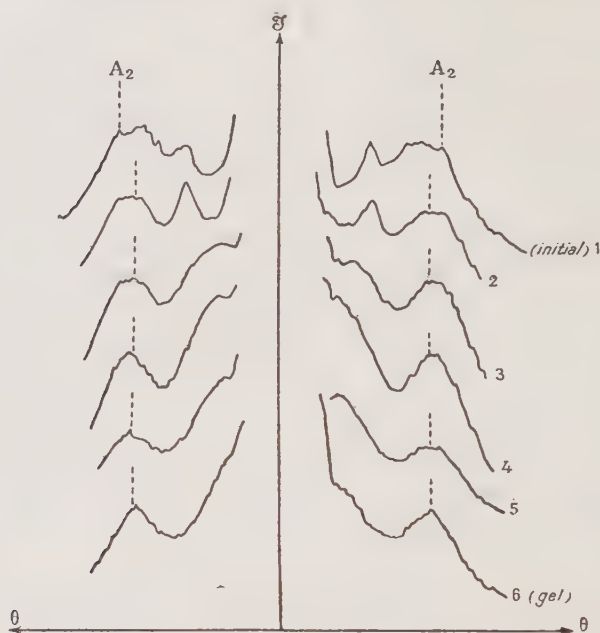


FIG. 40. — Enregistrement des équateurs.  
Absorption de l'acétone par la ramie nitrée 12,6 % N.

culière d'acétone, on ne constate la substitution du diagramme de la nitrocellulose par un diagramme nouveau. Tout ce que l'on observe, ce sont des changements dans l'évolution des diagrammes quand augmente la concentration de l'acétone dans les fibres : en effet, nous verrons par la suite, que certaines équidistances réticulaires varient d'une manière continue, seulement au début de l'absorption, puis restent constantes, sitôt qu'on atteint une certaine concentration.

Ces caractères, évidents au premier examen, confirment donc pleinement les conclusions tirées de l'étude thermodynamique. On trouve l'accord que l'on pouvait souhaiter entre l'étude thermodynamique et l'examen cristallographique par les rayons de RÖNTGEN.

*On a toujours affaire à des solutions solides d'acétone dans le réseau de la nitrocellulose.*

2° EXAMEN DÉTAILLÉ DES TACHES ÉQUATORIALES. — Pour la dinitrocellulose, comme pour la trinitrocellulose, les distances réticulaires que nous avons appelées  $d_1$  augmentent.

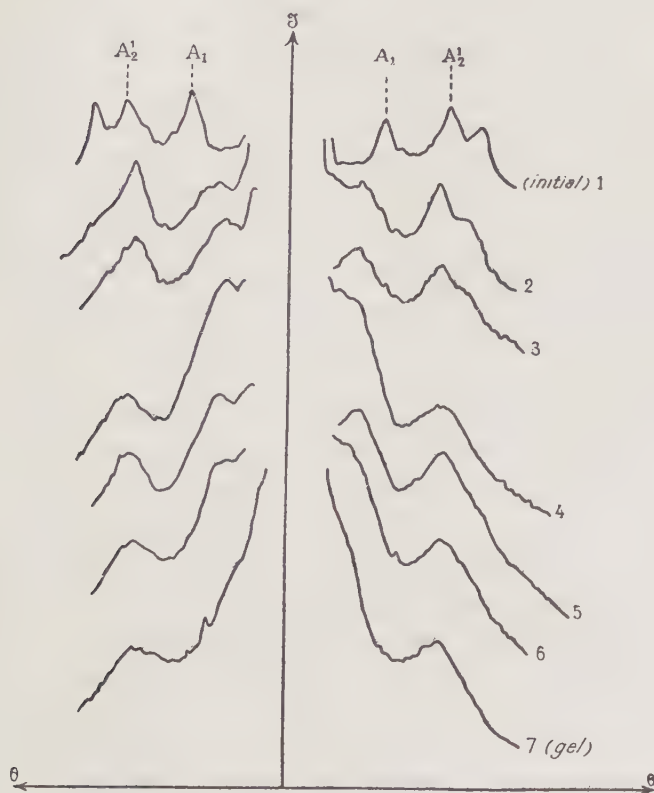


FIG. 41. — Enregistrements des équateurs.  
Absorption de l'acétone par la ramie nitrée à 13,52 % N.

Nous avons établi la relation qui existe entre ces écartements  $d_1$  et la distance qui sépare les chaînes dans le plan des anneaux de glucose.

Sur les diagrammes des fibres contenant de l'acétone, les taches sont trop larges pour permettre le contrôle éventuel de l'exactitude d'un réseau spatial que l'on pourrait imaginer pour représenter les interférences observées. Tout ce que l'on peut dire, c'est que

l'accroissement considérable que subit  $d_1$  par l'introduction d'acétone dans le réseau de la nitrocellulose indique *un écartement des chaînes de résidus de glucose*.

Ceci se remarque d'autant plus sur les figures 40 et 41, que les enregistrements des taches équatoriales témoignent pour une constance très nette de l'écartement réticulaire  $d_2$ . On a montré, dans l'analyse que nous avons faite des structures, que l'équidistance  $d_2$  était dans la dinitrocellulose la distance séparant les plans des anneaux de glucose ; dans la trinitrocellulose, on trouve, sous une autre forme, cette même distance séparant les plans des anneaux formant les chaînes moléculaires. Cette distance, qui correspond à l'épaisseur de l'anneau unité, est d'autant plus remarquable qu'elle reste très peu influencée par l'absorption d'acétone dans les réseaux des nitrocelluloses.

On peut donc affirmer, au moins en première approximation, que *l'acétone se place dans le réseau des nitrocelluloses comme s'étaient placés les groupes nitriques dans celui de la cellulose ; à savoir dans le plan des anneaux*.

En résumé, la fixation d'acétone sur les deux nitroramies (à 11,6 % N et 13,52 % N) se fait par un même mécanisme : écartement des chaînes de résidus de glucose dans leur plan.

Les tableaux 13 et 14 donnent pour ces deux ramies nitrées, en fonction de la concentration moléculaire de l'acétone dans les fibres, les variations des distances réticulaires  $d_1$  et  $d_2$  correspondant aux taches  $A_1$  et  $A_2$  qui caractérisent les nitrocelluloses. Les concentrations moléculaires dans les fibres ont été calculées à partir des courbes de M. DESMAROUX (fig. 37).

TABLEAU 13. — *Variation des équidistances réticulaires.*  
*Nitroramie à 11,6 % N.*

| $c = \frac{A}{A+N}$ | $d_1$               | $d_2$                 |
|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 0                   | 6,93                | 4,18                  |
| 0,252               | 7,17                | 4,15                  |
| 0,382               | 8,14                | n'est plus défini     |
| 0,425               | 8,96                | »                     |
| 0,462               | 9,79                | »                     |
| 0,492               | 10,7                | »                     |
| 0,515               | 10,7                | »                     |
| 0,642               | (gel) n'existe plus | (gel) 4,45 en moyenne |

TABLEAU 14. — Nitroramie à 13,52 % N.

| $c = \frac{A}{A+N}$ | $d_1$                                                                                                              | $d_2$                                                                              | $D$                      |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 0                   | 7,25                                                                                                               | 3,55                                                                               | 4,53                     |
| 0,275               | 8,02                                                                                                               | 3,55                                                                               | 4,60                     |
| 0,382               | 8,40                                                                                                               | 3,55                                                                               | 4,65                     |
| 0,425               | 8,64                                                                                                               | 3,55                                                                               | —                        |
| 0,522               | 10,1                                                                                                               | —                                                                                  | —                        |
| 0,562               | 10,7                                                                                                               | —                                                                                  | —                        |
| 0,638               | Reste constant<br>et égal à<br>10,7<br>de moins en<br>moins défini<br>quand le %<br>d'acétone<br>augmente<br>(gel) | n'est<br>plus<br>défini                                                            | se confond<br>avec $d_2$ |
| 0,687               |                                                                                                                    |                                                                                    |                          |
| 0,695               |                                                                                                                    |                                                                                    |                          |
| 0,727               |                                                                                                                    |                                                                                    |                          |
| 0,752               |                                                                                                                    |                                                                                    |                          |
| 0,769               | n'existe plus                                                                                                      | (Gel) un seul cercle de diffraction large<br>correspondant à environ $d = 4,5 A$ . | —                        |
| 0,857               |                                                                                                                    |                                                                                    |                          |

Les résultats des tableaux sont schématisés par les courbes de la figure 42.

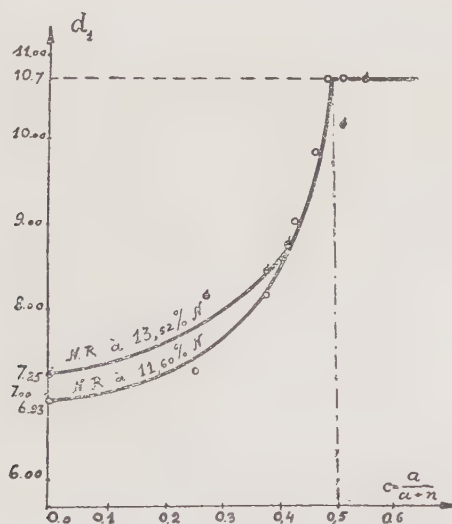


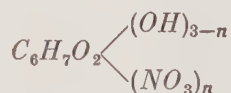
FIG. 42. — Courbes montrant la variation de  $d_1$  en fonction de l'absorption d'acétone.

Sur les courbes de la figure 42, apparaît un caractère important des solutions solides nitrocellulose-acétone. La distance  $d_1$  est, comme on l'a vu, reliée étroitement à l'écartement des chaînes de résidus de glucose dans la maille. Les courbes montrent que *cet écartement augmente jusqu'à une certaine limite qui se trouve atteinte lorsque une molécule d'acétone est fixée sur une molécule de nitroramie (c'est-à-dire sur 1 groupe  $C_6$ )*.

3° EXAMEN DES TACHES SITUÉES SUR L'AXE PERPENDICULAIRE A L'ÉQUATEUR. — Dans les diagrammes des nitrocelluloses fibreuses, sur l'axe perpendiculaire à l'équateur, on a observé trois arcs que nous avons appelés  $B_1 B_2 B_3$ . La considération de ces arcs va nous conduire à des remarques aussi importantes que celles que nous venons de faire.

Avec les échantillons fibreux contenant de l'acétone on observe toujours les arcs qui existent sur les diagrammes des nitroramies sèches. En particulier  $B_2$  et  $B_3$ . Tous ces arcs s'affaiblissent légèrement à mesure que de l'acétone entre dans les réseaux, sauf pourtant  $B_3$  qui garde toujours le même aspect. Le fait important est que *ces arcs, sur la ligne perpendiculaire à l'équateur, ne changent pas de place quand les fibres absorbent de l'acétone*. La régularité de distribution des unités le long des chaînes reste donc inaltérée ; l'arc  $B_2$  semble être ce qui reste de plus fort comme manifestation de cette régularité.

4° LA GÉLATINISATION. — Lorsqu'on atteint une certaine concentration en acétone dans les fibres, *il y a écroulement de la structure cristalline ; la matière se transforme en un gel. Ce phénomène se produit au moment où le nombre de molécules fixées est égal au nombre de radicaux azotés*, aux erreurs expérimentales près. C'est du moins ce que nous avons trouvé dans deux cas d'expérience très différents que nous avons envisagés. En effet, dans le cas de la nitrocellulose à 11,6 % N, si on écrit la formule :



le coefficient  $n$  est égal à 2,14. On trouve alors que la gélatinisation se produit pour la concentration de  $3/13 = 0,23$ , de la solution acétone-huile de ricin. Les tableaux 11 et 12 de M. DESMAROUX,

donnent les résultats de l'absorption pour des concentrations de 0,2010 et 0,3945. On peut interpoler la composition de la phase solide pour la concentration de 0,23 ; on trouve alors pour la concentration moléculaire dans la phase solide :

0,6656 d'acétone contre 0,3344 de nitrocellulose ; soit sensiblement 2 molécules d'acétone pour un groupe  $C_6$  (au lieu de 2,14).

Il en est de même dans le cas de la trinitrocellulose. L'échantillon que nous avons étudié était nitré à 13,52 %  $N$ . Le coefficient  $n$  est égal à 2,76. On trouve que la gélatinisation se produit avec la solution dont la concentration est de  $7/17 = 0,41$ . Dans ces conditions, la composition de la phase solide doit être de 0,7432 d'acétone contre 0,2568 de nitrocellulose, soit 2,8 mol. d'acétone par groupe  $C_6$  (au lieu de 2,76).

Il y a lieu de noter que la détection précise du moment où se fait la gélatinisation est assez difficile dans notre appareil. De plus, comme on s'en rend compte, l'obtention du résultat fait intervenir un certain nombre d'intermédiaires. Cependant on a un résultat assez correct pour prouver ce que nous avons avancé.

Décrivons maintenant, comment se présente, sur les diagrammes de rayons X, le phénomène de gélatinisation.

Lorsque la concentration de gélatinisation est juste atteinte, on trouve que les fibres se sont transformées, dans notre appareil, en une petite plaquette gélatineuse. Si la concentration en acétone est trop forte le gel coule et il ne reste rien devant le collimateur. Dans le cas limite où l'on a pu saisir le gel dès sa formation, on obtient un diagramme qui se caractérise par la disparition de toute régularité de distribution des chaînes de résidus de glucose, placées parallèlement dans la fibre.

Sur les diagrammes on ne voit plus d'indice d'orientation ; Il ne reste aucune trace de  $d_1$  ; enfin tous les arcs sur la ligne perpendiculaire à l'équateur, disparaissent, en particulier  $B_2$  qui était cependant resté très intense, même au voisinage de la concentration critique. Il reste seulement un halo de corps amorphe. La périodicité de translation dont ce halo est le témoin est la distance  $d = 4,5 \text{ \AA}$ , épaisseur de l'anneau unité.

*Cette disparition brusque de la structure cristalline peut définir le phénomène de gélatinisation.*

Afin de mieux étudier cette filiation du diagramme de la solution

solide fibreuse et celui du gel, nous avons soumis à la température ordinaire des fibres à l'action de la vapeur d'acétone pure et nous avons fait un diagramme chaque demi-heure.

Les figures 43 sont les enregistrements des équateurs des clichés obtenus. Les figures 44 représentent les enregistrements des diamètres perpendiculaires à l'équateur.

Depuis le début jusqu'à l'achèvement de la gélatinisation, les diagrammes correspondent à une superposition de deux phases : une phase cristalline fibreuse et une phase amorphe. On peut admettre que la première a pour composition (1  $C_6$ -1 acétone) et qu'elle contient plus ou moins d'acétone en solution. Cette phase est caractérisée par la position de l'interférence équatoriale  $A_1$ , qui correspond à la distance  $d_1 = 10,7 \text{ \AA}$ . La phase amorphe est constituée par le gel, c'est elle qui donne le halo caractéristique. *Ce halo est exactement le prolongement des taches  $A_2$ .* Tant qu'il existe des fibres, on discerne sur les clichés les interférences  $A_1$  ainsi que les arcs  $B_1$  et  $B_2$  ; ces derniers se séparent nettement du halo circulaire. L'intensité des taches dues aux fibres décroît avec le progrès de la gélatinisation. Quand toute la matière est passée à l'état de gel, il ne reste plus que le halo. Cette expérience est, en quelque sorte, celle de J. J. TRILLAT faite en sens inverse. Cet auteur avait étudié le séchage d'un film. C'est la formation du gel que nous avons saisi avec nos diagrammes.

Il paraît donc bien établi que le halo de diffraction que donne le gel *vient des taches  $A_2$ , manifestation de l'épaisseur des chaînes celluloseuses.*

S'il en est ainsi, on peut donner du passage de l'état cristallin à l'état de gel, le schéma suivant :

Les molécules en forme de chaînes peuvent être assimilées à de petites bandes, environ deux cents fois plus longues que larges. Elles sont régulièrement disposées côte à côte, dans des plans coïncidant avec leur propre plan, ces plans de molécules étant eux-mêmes superposés régulièrement.

À la gélatinisation il y a destruction complète de tout cet arrangement régulier. Les petites bandes restent cependant superposées, bien qu'en désordre, simplement à cause de leur forme plate.

## g) Remarques diverses.

*Remarque I.* — Ultérieurement, nous montrerons comment cette étude permet de mieux comprendre la structure des films qui restent après séchage d'une solution acétonique.

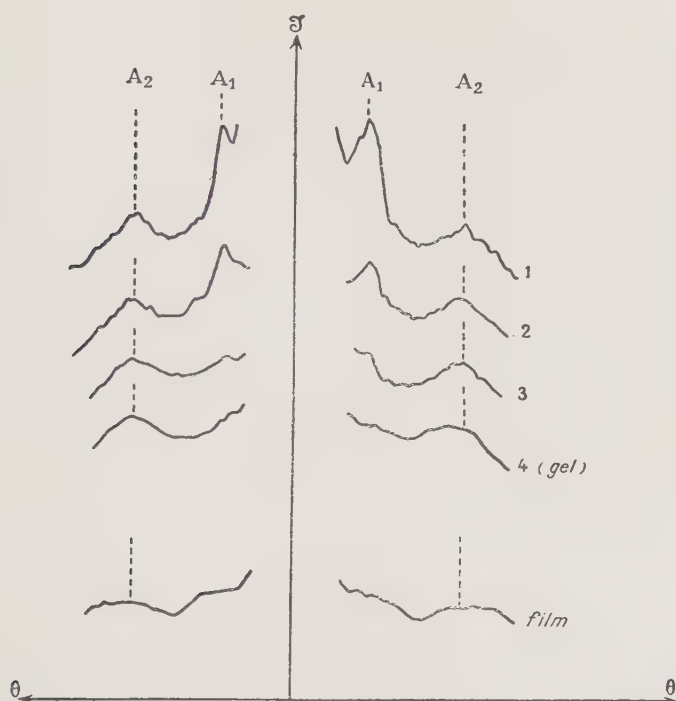


FIG. 43. — Enregistrement des équateurs.

*Remarque II.* — Une objection peut être faite à cette dernière partie de notre travail : Le halo obtenu à la disparition de la structure cristalline a été attribué au gel. Mais ne pourrait-il pas provenir de l'acétone entré en solution dans les fibres ?

Nous avons fait le diagramme de l'acétone liquide ; on a, en effet, un halo de diffraction très analogue à celui que donne le gel de nitrocellulose-acétone. Mais la distance correspondant à la diffraction par l'acétone est plus grande :  $4,62 \text{ \AA}$ , au lieu de  $4,5 \text{ \AA}$ . (Le diamètre de l'anneau donné par l'acétone est plus petit que celui du halo provenant du gel au moment de sa formation.)

Une solution acétonique de nitrocellulose (à 5 % par exemple) même très visqueuse, si le coton nitré n'a pas été passé préalablement à l'autoclave, donne le halo de l'acétone, correspondant à 4,62 Å. Si on fait le diagramme du gel, ainsi que nous l'avons fait, sitôt sa formation, quand la matière ne coule pas, il n'y a pas de confusion possible.

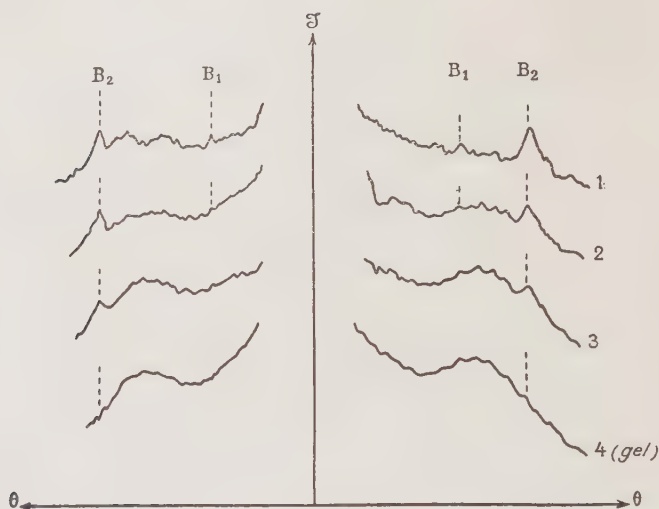


FIG. 44. — Enregistrement suivant la droite perpendiculaire à l'équateur.

*Remarque III.* — Rien, dans les courbes d'absorption de M. DESMAROUX (fig. 37) ne caractérise les deux concentrations particulières dont nous avons remarqué l'importance, à savoir :

- 1 mol. d'acétone par groupe  $C_6$  ;
- 1 mol. d'acétone par groupe  $-NO_2$ .

Ces concentrations nous sont apparues comme déterminant des changements, non pas dans les diagrammes de RÖNTGEN, mais dans l'évolution de ces diagrammes. Les chaînes moléculaires de nitrocellulose absorbent l'acétone suivant le même mécanisme, que ces chaînes soient disposées suivant un réseau, ou qu'elles soient en désordre ; le gel, en particulier, continue à dissoudre l'acétone suivant une loi simple exactement, comme le faisaient les fibres. C'est qu'entre les chaînes moléculaires de nitrocellulose, les molécules d'acétone s'insinuent toujours de la même manière.

Les diagrammes de diffraction sont la manifestation d'un cadre spatial, qui n'est autre que le réseau cristallin, dans lequel se place la matière. On peut alors aisément rendre compte des discontinuités observées dans l'évolution du réseau, alors que thermodynamiquement le phénomène d'absorption ne présente aucun point remarquable. Le cadre constitué par le réseau de la trinitrocellulose se dilate et se modifie jusqu'à ce qu'en moyenne, il contienne 1 molécule d'acétone par groupe  $C_6$ . A partir de ce moment, toutes les chaînes moléculaires sont également écartées. Cet écartement est tel qu'entre les chaînes peuvent se glisser d'autres molécules d'acétone sans qu'il soit nécessaire d'imaginer une déformation plus grande du nouveau réseau.

A ce moment, le réseau de la nitrocellulose est devenu, pour les molécules d'acétone, ce que sont les réseaux des celluloses native et mercerisée pour des molécules d'eau. En effet, M. CHAMPETIER a montré qu'il était très possible que la pénétration des molécules d'eau dans ces réseaux n'apporte aucune déformation. Entre les chaînes moléculaires, il y a assez de place pour la pénétration des molécules d'eau dans la proportion de 1 mol. par couple de groupe  $C_6$  ou par groupe  $C_6$  [4].

*Remarque IV.* — Il est très curieux que le phénomène de gélatinisation apparaisse quand on a précisément 1 mol. d'acétone pour 1 groupe  $—NO_2$ . Il est regrettable que nous n'ayons pas pu analyser la structure des solutions solides d'acétone dans le réseau de nitrocellulose. Nous aurions ainsi pu chercher à voir exactement où était fixée l'acétone sur les anneaux de glucose.

Cette relation, indépendante du taux d'azote, que nous trouvons entre les teneurs en groupes nitriques et en acétone au moment de la gélatinisation, nous donne lieu de penser que *les molécules d'acétone se fixent sur les groupes  $—NO_2$  le long des chaînes moléculaires.*

Nous verrons, dans le chapitre suivant, les analogies extrêmement frappantes que cette idée suggérera.

*Remarque V.* — Nous avons signalé que la méthode des diagrammes de RÖNTGEN s'adapte assez mal à l'étude de la dispersion des molécules sous forme de gel. Il faut en effet, saisir juste la concentration critique, sans quoi la matière coule et disparaît. Nous comptons reprendre ces expériences en suivant la biréfringence des fibres et l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

*Remarque VI.* — Nous avons indiqué la précaution prise de toujours dessécher les produits dont nous nous servions. Dans le cas des dinitrocelluloses, cette nécessité d'éviter toute trace d'eau n'a pas une grande importance ; les résultats ne sont pas affectés si l'on ne prend pas la précaution en question. Mais il n'en est pas de même dans le cas de la trinitrocellulose. Si l'on n'évite pas toute trace d'eau, pour des tensions de vapeur d'acétone comprises entre 150 et 350 mm., on obtient des diagrammes nouveaux. Ces diagrammes sont identiques à ceux que K. HESS appelle « acétone-trinitrocellulose 1 » [78]. Ce sont également ceux que décrit J. J. TRILLAT dans les phases successives du séchage d'un film.

Si l'on admet qu'en présence de traces d'eau, l'absorption de l'acétone par la nitrocellulose n'est pas modifiée, une tension de vapeur d'acétone de 150 mm. correspond à la composition moléculaire dans la fibre de 1 acétone par groupe  $C_6$ . L'étude thermodynamique de cette action de l'eau n'est pas achevée, mais l'hypothèse que nous faisons ici est très vraisemblable. Le diagramme nouveau, décrit par HESS, apparaît donc à un moment où se produit la stabilisation des diagrammes.

Sur les clichés obtenus avec l'acétone humide, outre les taches  $A_1$ , qui se déplacent avec la quantité d'acétone contenue dans la fibre, on observe sur l'équateur des taches  $A'_1$  qui marquent une distance réticulaire quasi-identique à la valeur initiale de la distance  $d_1$ . On trouve de plus une troisième couple de taches que nous appellerons  $A_0$ ; elles correspondent à un très grand écartement réticulaire  $\delta_0 = 14,6 \text{ \AA}$ . L'enregistrement n° 1 de la figure 46 donne l'équateur des clichés de l'acétone-cellulose 1 de HESS. Les fibres qui ont donné ce diagramme étaient exposées sur une solution huileuse à 28 % d'acétone. Les conditions sont donc apparemment les mêmes que celles qui ont donné le cliché dont l'équateur est représenté par la courbe 5 de la figure 41 (p. 129). La différence est frappante.

Il est très facile de reproduire le diagramme nouveau en ajoutant des traces d'eau à de l'acétone bien déshydratée (une à deux gouttes dans 5 gr.).

A quoi est dû ce diagramme nouveau ?

Certaines observations font douter que ce diagramme attribué par HESS à une variété 1 d'un composé acétone-trinitrocellulose, soit bien dû à une phase unique. En effet, si l'on fait agir des acé-

tones de plusieurs origines, qui, bien que purifiées par distillation ou par précipitation du dérivé bisulfite, contiennent des quantités variables d'eau, les diagrammes présentent toujours les mêmes taches équatoriales  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A'_1$ , mais les intensités de  $A_0$  et  $A'_1$  varient beaucoup par rapport à l'intensité de  $A_1$ .

Enfin des quantités variables d'eau ajoutées à de l'acétone anhydre, font également varier les intensités relatives des taches pour une même tension de vapeur d'acétone.

La courbe n° 2 de la figure 46 représente la distribution des noircissements sur l'équateur d'un cliché fait dans les mêmes conditions

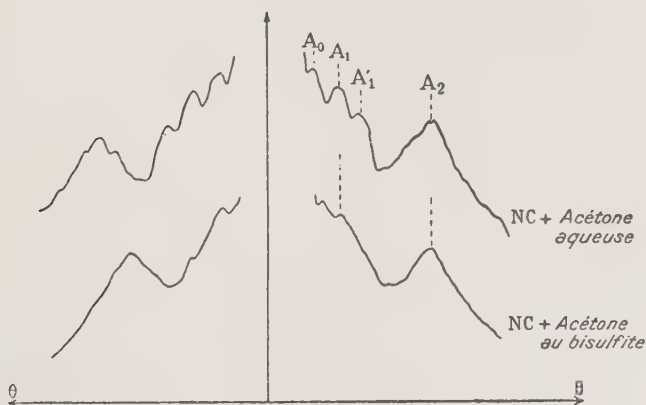


FIG. 46. — Equateurs des diagrammes de fibres dans la vapeur acétone-eau.

que le cliché 1, mais on utilisait, sans la dessécher, de l'acétone purifiée par précipitation du dérivé bisulfite.

On voit nettement que le rapport des intensités de  $A_0$  et  $A'_1$  comparées à  $A_1$  n'est pas le même dans les deux diagrammes.

Cet exemple a été choisi entre un grand nombre d'autres que nous avons examinés.

Cette action de traces d'eau sur la gélatinisation des nitrocelluloses a déjà été observée. (Pouvoir dissolvant des mélanges d'éther éthylique et d'alcool amylique [81] ; des mélanges alcooléthylique-éther, pauvres et riches en éther [81] ; viscosité des solutions acétoniques [82].) Il vient de paraître une étude très complète de F. D. MILES relative à l'action sur la nitrocellulose des mélanges acétone-eau [83]. Ce travail de MILES trace la voie qu'il conviendrait de sui-

vre pour éclaircir la différence qui distingue le composé acétone-trinitrocellulose-I de HESS d'avec le composé II. Nous avons retrouvé les deux types de diagrammes. Nous avons admis que *seuls les diagrammes de solutions solides appartiennent au système binaire acétone-nitrocellulose*. Enfin nous avons suggéré l'hypothèse que le composé I de HESS, caractérisé par le diagramme de la figure 45, pouvait être un mélange de deux phases.

Cette question mérite une étude complémentaire. Car sur ce composé I rien ne permet, dans notre travail présent, de vérifier l'hypothèse avancée.

Nous comptons étudier les variations du réseau de la nitrocellulose dans les vapeurs d'acétone et d'eau sous des pressions partielles connues. Il se peut que, dans de telles expériences, du fait de la totale insolubilité de l'eau dans l'huile de ricin, on ne puisse plus employer la méthode de M. DESMAROUX, qui avait été si commode. Il serait cependant facile de revenir à un dispositif tel que celui schématisé à la figure 35 de la page 119.

*Remarque VII.* — Une remarque qu'il convient de faire en terminant cet exposé de nos expériences est la suivante : Nous avons pu vérifier que *la fixation d'acétone sur les nitrocelluloses est réversible tant que la structure fibreuse est conservée*. Dans tous les cas, en balayant les vapeurs d'acétone par de l'air sec, on retrouve le diagramme de fibres initial. Dans le cas de solutions solides, le retour à l'état initial est relativement facile : après le passage de l'air pendant une nuit à la température ordinaire, on revient toujours à la nitrocellulose initiale caractérisée par son diagramme. Si l'on opère avec de l'air chauffé à 40°, le retour est très rapide. Si l'on a affaire à ce que HESS appelle l'acétone-trinitrocellulose I, dans le cas de la trinitroramie mise dans des vapeurs d'acétone contenant de l'eau, le retour à l'état initial est beaucoup plus difficile. A la température ordinaire, il faut attendre plusieurs jours ; avec de l'air chauffé à 40°, un jour est nécessaire. Par contre à l'étuve à 80°, les fibres reviennent en moins d'une heure à leur état initial.

Tout ce que nous venons de dire sur le retour de la matière cellulosique à son état initial se rapporte évidemment au cas où l'on conserve la structure fibreuse. Si l'on a affaire au gel, on ne peut plus revenir à l'état initial. Par séchage, on a un film. Nous étudierons la structure de ces films dans des chapitres suivants. La courbe 5 de

la figure 43 est l'enregistrement suivant l'équateur du diagramme donné par le film obtenu après séchage du gel gonflé d'acétone qui avait donné le cliché précédent.

La gélatinisation est irréversible, c'est-à-dire que *la régularité de l'édifice cristallin initial qui a été perdue ne peut plus se retrouver.*



## CHAPITRE VI

### Le phénomène de gélatinisation.

---

La fixation d'acétone sous forme de solution solide, apparaît avec les mêmes caractères de réaction topochimique que ceux que nous avons signalés à propos de la nitration. On peut même aller plus loin, et tenter la comparaison entre l'action de l'acétone sur la nitrocellulose et celle de l'acide nitrique sur la cellulose. *C'est suivant le même processus que se déforme le réseau spatial pour que s'introduisent, soit les radicaux  $\text{—NO}_2$ , soit les molécules d'acétone.* Dans les deux cas l'écartement des plans des anneaux formant les chaînes reste inaltéré, ainsi que les arrangements de ces anneaux le long de l'axe *b*.

Ce caractère topochimique de la fixation de l'acétone apparaît d'une manière plus frappante encore, quand par le passage à l'état de gel, on voit s'effondrer toute la structure cristalline. *Seul, reste l'entassement des plans des anneaux de glucose, qui ne semble pas subir de discontinuité à la gélatinisation, alors que toute autre périodicité disparaît brusquement à la concentration critique.*

Ce passage de la nitrocellulose de l'état cristallin à l'état amorphe est un phénomène si important qu'il convient de nous y arrêter quelque peu.

En premier lieu, on peut se demander si l'on ne trouvera pas des analogies avec des phénomènes beaucoup plus familiers. En réponse à cette question, on peut dire que le phénomène de gélatinisation, tel que nous l'avons saisi avec l'acétone, apparaît comme très analogue à la fusion d'une paraffine ou d'un acide gras. Ce phénomène a été étudié en détail par MÜLLER [72] ; la description que cet auteur en donne est extrêmement curieuse.

On a mis en évidence dans la première partie de ce travail, la grande dissymétrie qui constitue le caractère essentiel de la structure des paraffines. MÜLLER a montré combien ce caractère est ac-

centué si l'on cherche à déterminer les coefficients de dilatation suivant les trois axes cristallographiques. Cette détermination ne peut évidemment se faire qu'en suivant, en fonction de la température, comment varient les paramètres cristallins mesurés sur les diagrammes de rayons X.

Le cristal d'une paraffine appartient au système monoclinique ;

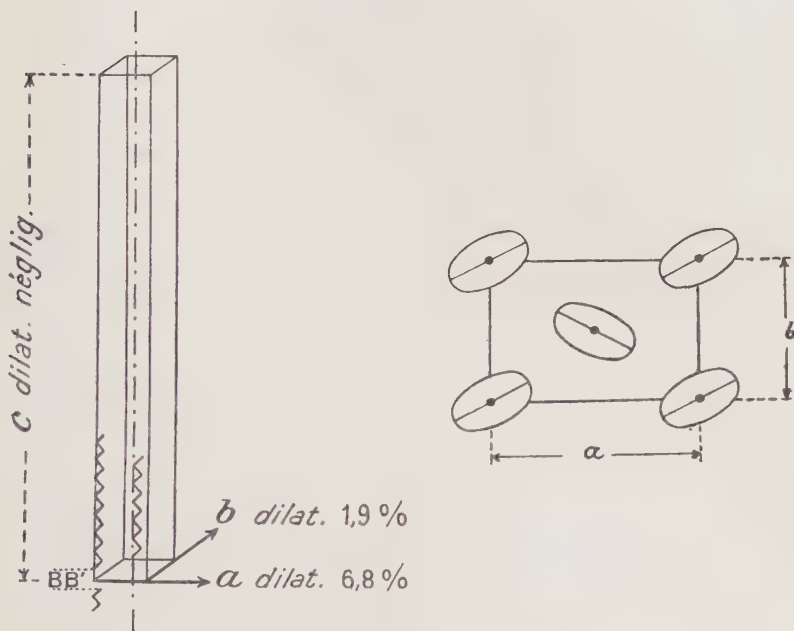


FIG. 47. — Schéma de la maille d'une paraffine, d'après MÜLLER.  
(Figures extraites d'un Mémoire de MÜLLER [72].)

la maille élémentaire de translation est définie par les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  qui sont les longueurs des axes, et par l'angle d'incinaison  $\beta$  de l'axe  $c$  sur le plan des  $ab$ . Les molécules sont, à très peu de chose près, parallèles à l'axe  $c$ . La maille cristallographique qui contient deux molécules est très allongée dans le sens de l'axe  $c$ , parallèle à l'axe des molécules en longue chaîne.

L'écartement des plans (001), parallèles aux plans de base des  $ab$ , est évidemment l'épaisseur des couches monomoléculaires formées par la juxtaposition des molécules les unes à côté des autres.

Pour fixer les idées, donnons les paramètres relatifs à une paraffine que MÜLLER a étudiée complètement, la paraffine en  $C_{29}$ . On a :

$$a = 7,45$$

$$b = 4,97$$

$$c = 77,2$$

$$\beta = 90^\circ.$$

L'expérience que MÜLLER a faite pour mesurer le coefficient de dilatation d'un cristal de paraffine consistait à mesurer  $a$ ,  $b$  et  $c$  à différentes températures ; en particulier dans l'air liquide, et au voisinage du point de fusion.

Dans le tableau 15 on a réuni quelques-uns des résultats de MÜLLER. On donne la variation en % de chacun des paramètres  $a$  et  $b$  quand on passe de la température de l'air liquide à celle correspondant au point de fusion.

On voit que  $\Delta a$  et  $\Delta b$  sont du même ordre de grandeur ;  $\Delta a$  est cependant 3 fois plus grand que  $\Delta b$ . MÜLLER montre que cette différence s'explique si l'on considère l'entassement des molécules les unes à côté des autres et les modifications que l'élévation de température apporte dans cet entassement.

Mais la grandeur de la dilatation n'est pas du même ordre le long de l'axe  $c$ . Le coefficient  $\Delta c$  est seulement le 1/10 de  $\Delta a$ . Ce qui veut dire que sous l'effet de la chaleur, la distance moyenne des molécules

TABLEAU 15.

| Nombre d'atomes<br>de carbone | F   | $\Delta a$ en % | $\Delta b$ en % |
|-------------------------------|-----|-----------------|-----------------|
| 17                            | 22° | 6,74            | 2,32            |
| 18                            | 28° | 6,87            | 1,91            |
| 19                            | 31° | 7,57            | 1,30            |
| 20                            | 38° | 7,99            | 1,91            |
| 24                            | 54° | 5,76            | 2,34            |
| 29                            | 64° | 5,48            | 1,51            |

$\Delta c =$  environ 1/10 de  $\Delta a$ .

augmente dans chaque couche ; mais l'épaisseur des couches reste la même.

L'aspect des interférences est très important à considérer. Par l'élévation de température on augmente l'agitation thermique des

molécules. Cette agitation influe d'une manière très forte sur la largeur des taches et des raies de diffraction. D'après les expériences de MÜLLER, il est évident que toutes les interférences données par les paraffines ne sont pas affectées de la même manière par l'agitation thermique. Les interférences qui se produisent sur les plans délimitant les couches monomoléculaires restent peu affectés ; au contraire, les interférences qui se produisent sur des plans dont l'écartement dépend des distances latérales entre molécules (*side spacings*) subissent une altération notable, qui augmente d'une manière très régulière quand on élève la température.

L'anisotropie de structure des paraffines apparaît encore plus frappante quand on passe le point de fusion. Il ne semble pas y avoir de discontinuité en ce point, si l'on considère les distances latérales entre molécules : celles-ci, déjà dans le cristal avant la fusion, devenaient de moins en moins définies du fait de l'agitation thermique croissante ; au point de fusion il n'apparaît pas de discontinuité dans les interférences venant de ces distances latérales ; autrement dit, *rien ne laisse supposer une désorganisation des molécules dans l'assemblage qu'elles forment en se juxtaposant côte à côte*. Au contraire, la structure en couche qui, dans le cristal, n'était que très peu affectée par l'agitation thermique *s'effondre complètement au point de fusion*. En effet, il y a disparition brusque de toutes les interférences relatives aux grandes distances réticulaires dues à la longueur moléculaire, c'est-à-dire des interférences qui provenaient de la structure en couche des cristaux.

Le diagramme de la paraffine liquide est un halo de corps amorphe. Ce halo provient de l'élargissement de toutes les taches dues aux plans qui, dans les cristaux, étaient en zone avec l'axe *c*, c'est-à-dire avec l'axe de la molécule.

En résumé, à la fusion, la cohésion latérale des molécules de paraffines se maintient sans discontinuité alors que la structure en couches s'effondre brusquement.

On voit que ces phénomènes observés par MÜLLER sont analogues à ceux que nous avons observés dans la gélatinisation de la nitrocellulose par la vapeur d'acétone.

Avant la gélatinisation, il y avait conservation quasi intégrale de toutes les interférences donnant des taches sur une ligne perpendiculaire à l'équateur ; à la gélatinisation, ces interférences disparaissent brusquement et complètement. On a vu ce que cela signi-

fiât. Seul, reste inchangé l'écartement des fibres moléculaires dans la direction perpendiculaire au plan des anneaux de glucose, lorsque la matière passe d'une structure cristalline fibreuse à celle d'un gel amorphe. La distance  $d_1$  sur l'équateur qui, dans les fibres restait l'indice d'un arrangement *en réseau* des chaînes moléculaires disparaît également complètement à la gélatinisation. Ceci prouve qu'il n'y a plus d'arrangement des chaînes les unes à côté des autres. En somme, on retrouve ici l'image par laquelle nous avons assimilé le gel de nitrocellulose-acétone à un amas de petites bandes très étroites et très longues, ces petites bandes représentant les chaînes moléculaires. Les chaînes primitivement bien rangées les unes à côté des autres se trouveraient au moment de la gélatinisation libres de glisser les unes sur les autres. La seule interférence qui puisse rester est celle relative à l'épaisseur des bandes (4,5 Å dans le cas de nitrocelluloses).

L'analogie de la gélatinisation avec la fusion d'une paraffine nous semble donc très grande. Et nous voyons s'accroître toujours plus ces caractères d'anisotropie qui distinguent d'une manière si nette tous les corps formés de molécules très dissymétriques.

Nous pouvons chercher maintenant à pénétrer plus avant dans les phénomènes et comprendre mieux le mécanisme de la gélatinisation.

L'analogie que nous avons trouvée entre la nitrocellulose-acétone et les paraffines va nous aider une fois de plus.

On sait que la cohésion d'une paraffine le long des plans limitant les couches monomoléculaires est extrêmement faible. On a un glissement extrêmement facile de ces couches les unes sur les autres sous l'influence d'un effort mécanique très faible : c'est à cela que sont dues les propriétés de plasticité toutes particulières d'un cristal de paraffine. C'est que, entre ces couches monomoléculaires n'existe que le contact des groupes neutres  $-CH_3$  sans aucune affinité les uns pour les autres.

D'autre part, on se souvient comment M. Woog décrit le phénomène de lubrification qu'il appelle « graissage par *onctuosité pure* » [84]. Dans ce cas, la lubrification entre deux pièces métalliques est faite uniquement par l'interposition d'une très faible quantité de lubrifiant qui doit être un corps le plus pur possible et possédant une certaine activité chimique : un acide gras, par

exemple, est un excellent lubrifiant. M. WOOG suppose que ce lubrifiant forme une couche mince ancrée dans le métal par les groupes actifs (les groupes carboxyles dans le cas d'un acide gras). Les molécules se dressent sur la surface du métal et forment une couche que M. WOOG appelle « l'épilamen ». Le frottement entre les pièces métalliques est remplacé par celui de deux épilamens ; c'est-à-dire, en fin de compte, par celui entre plans contenant des groupes  $-CH_3$  sans affinité. On a en quelque sorte, remplacé le frottement entre pièces de métal par celui qui existe entre deux couches monomoléculaires constituant le cristal de paraffine. Cette théorie de M. WOOG a trouvé une confirmation remarquable quand, après les expériences de MÜLLER et SHEARER, et celles de J.-J. TRILLAT, on a pu voir que sur une pièce métallique, un acide gras formait immédiatement une couche de sel dont les cristaux étaient orientés de telle sorte que les molécules en longues chaînes étaient hérissées normalement ou presque normalement à la surface du métal.

Ce qui se passe dans la nitrocellulose quand on y introduit de l'acétone est très probablement analogue. Mais dans le cas de la nitrocellulose, les phénomènes sont à l'échelle moléculaire.

La structure de la cellulose est très résistante à tout effort mécanique et à toute action des solvants ; cela est dû à une énorme cohésion latérale des chaînes moléculaires. Cette cohésion provient des groupes  $-OH$ . Quand on nitre de la cellulose, on remplace les groupes  $-OH$  par des groupes  $-NO_2$ . La cohésion n'a aucune raison de changer beaucoup du fait de ce remplacement. Mais on a vu que l'absorption de l'acétone avait pour conséquence d'écarter les chaînes — donc les groupes  $-NO_2$ —. On conçoit alors qu'apparaissent des propriétés plastiques nouvelles. Lorsque tous les  $-NO_2$  ont fixé de l'acétone, le contact d'une fibre à l'autre se fait par les molécules d'acétone. Il y a tout lieu de penser, bien qu'on n'ait pu le préciser par une détermination de structure, que le groupe actif  $-CO-$  de la molécule d'acétone se colle sur un groupe actif  $-NO_2$  de la chaîne cellulosique ; il en résulte que les contacts entre chaînes ne se font plus que par des  $-CH_3$  et l'effondrement de la structure cristalline tient à ce qu'il ne reste plus aucun lien entre les chaînes. Après l'effondrement de la structure cristalline des fibres de nitrocellulose dans la vapeur d'acétone, il ne reste qu'un empilement de celles-ci dû en grande partie à leur forme particulière.

Nous pensons étudier systématiquement l'influence sur la nitrocellulose de tous les gélatinisants usuels. Il est hardi d'anticiper sur des résultats que l'on n'a pas encore. Mais il est une connaissance empirique qu'il nous semble important de rappeler ici. C'est la nécessité d'avoir des  $-CH_3$  sur toutes les molécules des corps « gélatinisants ». Ceci est aussi à rapprocher de ce fait que les carbures sont liquides, même pour des molécules assez grandes ; ceux qui sont solides à la température ordinaire ont des points de fusion relativement bas. Sitôt qu'on met sur les molécules des groupes  $-OH$ ,  $-NO_2$ , ou autres, on trouve des dérivés solides à point de fusion subitement très élevé. Ceci, sans être très facile à interpréter, nous semble cependant appuyer notre thèse, à savoir, que *la présence des groupes  $-CH_3$  est nécessaire pour diminuer fortement les propriétés de cohésion.*

Ce que nous venons de remarquer est probablement très général. Il suffit de citer l'exemple connu de la dissolution du caoutchouc. Celle-ci ne se fait que lorsque le gonflement a atteint une valeur limite. Mais nous ne voulons pas entrer dans l'analyse d'un cas aussi complexe. Nous nous contentons de le signaler [85].

Avant de conclure, il convient de remarquer que les études précises sur le système nitrocellulose-acétone apparaissent encore comme très incomplètes. Nous avons signalé l'intérêt qu'il y aurait à suivre la biréfringence des fibres en fonction de l'absorption du solvant. Mais il y aurait une autre étude, beaucoup plus importante, à faire. C'est celle des propriétés mécaniques des fibres dans la vapeur d'acétone. Il conviendrait de faire, pour les fibres de nitrocellulose, le travail que Wood a fait sur les fibres de laine [86]. On sait que c'est l'étude approfondie des propriétés mécaniques des fibres de laine dans les solutions de soude et dans la vapeur d'eau qui a permis de recouper les variations saisies par ASTBURY dans les diagrammes de rayons X. Ce travail de Wood et ASTBURY peut être résumé en disant que par l'action de l'eau, on voit se développer dans les fibres des propriétés élastiques et plastiques nouvelles, et ces propriétés peuvent être immédiatement reliées aux changements de structures révélés par les rayons X. Cette étude précise des propriétés mécaniques des fibres de nitrocellulose dans divers milieux n'existe pas : nous avons l'intention de l'entreprendre.

Nous pensons étudier en particulier, l'alcool, l'éther, les mélanges

alcool-éther. Il faudrait évidemment envisager les cas de diverses nitrocelluloses. Nous espérons alors trouver une coordination de tous les cas connus de gélatinisation.

Le pouvoir gélatinisant d'un corps vis-à-vis de la nitrocellulose ne sera plus une propriété vaguement définissable : Ce pouvoir se déterminera par des mesures de propriétés élastiques, se caractérisera par des évolutions dans les diagrammes de rayons X.

L'étude que nous avons faite de l'acétone est loin d'avoir résolu la question. Mais elle nous a permis de voir nettement un problème et de le rattacher à tout un autre faisceau de connaissances acquises dans d'autres domaines par d'autres chercheurs (paraffines, céra-  
tines, etc...).

Le problème que pose l'examen du phénomène de gélatinisation est avant tout *un problème de structure*. Il conviendra de résoudre ce problème dans chaque cas particulier. Jusqu'ici, les divers auteurs ont cherché à expliquer les propriétés des gélatinisants par la formation de composés nouveaux. Quand on a dit qu'il y a un composé nouveau formé entre la nitrocellulose et le gélatinisant on n'a rien expliqué du tout. Cela ne veut pas dire que la connaissance de la formation d'un composé n'ait aucun intérêt ; mais le problème de la plasticité de la matière nouvelle rester entier. *Ce problème reste un problème de structure*.

Dans le cas, qui nous a intéressé, de l'acétone et de la nitrocellulose, nous n'avons pas trouvé de composé nouveau ; nous avons simplement observé des solutions solides acétone-nitroramie. Mais nous avons relié les propriétés de plasticité et de fluidité au fait que dans les solutions solides tout contact entre groupes actifs avait disparu.

Ainsi nous croyons avoir posé, dans toute leur généralité, les problèmes relatifs à ce phénomène si important de la « gélatinisation ».



## CHAPITRE VII

### Structure des films de nitrocellulose. Dispersion par solution des chaînes moléculaires.

---

Au delà de la proportion d'acétone qui correspond à l'obtention du gel, nous n'avons pas poursuivi nos expériences. Les appareils que nous avions ne nous le permettaient pas. La matière coulait, et devant la fenêtre il ne restait plus rien.

Par contre, nous avons fait le diagramme d'une solution à 10 % de nitrocellulose, soit trinitro, soit dinitro, dans l'acétone ; *le diagramme est identique à celui de l'acétone pure.*

En laissant lentement évaporer les solutions acétoniques, on obtient des films ; nous avons cherché à nous faire une idée de la structure de ces films d'après leur diagramme de diffraction. C'est toujours la même méthode de raisonnement que nous avons employée : nous avons cherché à poursuivre la filiation qui existe entre les diagrammes de la nitrocellulose sous ses différents états. C'est alors que vont nous être utiles les diagrammes que nous avons faits des cotons nitrés et que nous avons décrits au chapitre IV.

C'est avec ces mêmes cotons nitrés qu'ont été faits les films que nous avons étudiés.

Il est utile de décrire avec soin la technique employée pour faire les films qui ont fait l'objet de nos études ; car la structure finale de la matière dépend beaucoup de cette technique. Nous chercherons d'ailleurs à préciser les causes des changements possibles.

La solution acétonique dont on voulait évaporer le solvant, était versée sur une plaque de verre. Une sorte de cuvette était formée avec cette plaque et des tiges de verre de section carrée et dont les faces étaient aussi planes que possible. La cuvette contenant la solution était placée à la température ordinaire, dans un dessiccateur à acide sulfurique. L'acide sulfurique absorbait lentement l'acétone. Dans la cuvette, on mettait une quantité de solution

telle que le film obtenu après séchage eût une épaisseur de 3 à 4/10 mm. Il était aisé de diminuer à volonté la surface du film obtenu en déplaçant sur la plaque de verre les tiges formant parois latérales. A partir d'un poids donné et connu de coton nitré dissous dans une solution, il était possible de déterminer la surface à laisser pour avoir l'épaisseur du film désirée.

On a choisi l'acétone comme solvant, pour deux raisons. La première est que ce solvant dissout toutes les nitrocelluloses, même celles qui ont un taux d'azote élevé ; la seconde est que dans les chapitres précédents nous avons commencé par étudier l'acétone dans son action gélatinisante.

Pour faire un diagramme de diffraction de rayons X du film, on plaçait un fragment de celui-ci perpendiculaire au faisceau incident. Le faisceau de rayons X était délimité par un collimateur de 6/10 mm. de diamètre. Avec le collimateur de 4/10 mm. utilisé dans les examens de fibres nitrées, les temps de pose étaient trop longs (de l'ordre de 5 heures). C'est pourquoi nous avons pris un collimateur de plus gros diamètre. La netteté des clichés n'était pas affectée. Le film photographique était placé dans un châssis plan disposé perpendiculairement au faisceau incident, et à une distance de 5 cm. de l'échantillon.

Les diagrammes des films obtenus présentent des caractères que l'on peut étudier, soit lorsque varie la teneur en azote, soit lorsqu'on change la concentration des solutions, soit lorsqu'on fait subir au coton nitré des traitements spéciaux comme par exemple un passage à l'autoclave.

### 1. — Effet de la teneur en azote du coton nitré.

Dans tous les cas, quel que soit le taux d'azote, on a un halo de grand diamètre, diffus, ce qui empêche toute mesure précise sur la position d'un maximum d'intensité. Ce halo s'étend là où se trouvaient les plages ( $\Gamma_2$   $\Gamma_3$ ) décrites à propos des cotons nitrés de faible taux d'azote, ou les deux anneaux extérieurs  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  du diagramme des cotons nitrés au maximum.  $\theta$  étant l'angle de réflexion, on a :

$$0,68 < 2 \operatorname{tg} 2 \theta < 0,90$$

ce qui donne :

$$4,7 > d > 3,66 \text{ \AA}.$$

Le bord intérieur de ce halo coïncide à peu près avec le halo que donne le gel. (Pour ce dernier, en effet,  $2 \operatorname{tg} 2 \theta = 0,7$  environ, et  $d = 4,5 \text{ \AA}$ . Nous appellerons  $H_2$  ce halo du diagramme des films, à cause de la correspondance que nous venons de signaler entre ce halo et celui du gel. On peut également dire que  $H_2$  correspond aux taches  $A_2$  des diagrammes observés sur les fibres initiales.

*La netteté des bords du halo  $H_2$  augmente légèrement à mesure que croît le taux d'azote.*

En plus de ce cercle de diffraction  $H_2$  de grand diamètre, il existe sur les clichés, la marque d'une diffusion aux petits angles, cette diffusion forme un halo autour de la tache centrale. Le halo central est la partie du diagramme qui change le plus d'aspect quand le taux d'azote du coton nitré varie. Pour de faibles teneurs en azote du coton initial, le halo central est faible, il s'étend vers les angles croissants en s'affaiblissant peu à peu ; il s'évanouit pour un angle  $\theta$  tel que :

$$2 \operatorname{tg} 2 \theta \approx 0,44$$

c'est-à-dire précisément là où était, dans le diagramme du coton initial, le cercle  $\Gamma_1$  pour lequel  $d$  est voisin de  $7 \text{ \AA}$ . (Si  $2 \operatorname{tg} 2 \theta \approx 0,44$ , on a pour la valeur correspondante de  $d$  :  $d \approx 7 \text{ \AA}$ .)

Pour simplifier, nous appellerons  $H_1$  ce halo entourant la tache centrale.

*Lorsque le taux d'azote s'accroît, le halo  $H_1$  devient de plus en plus intense, et en même temps ses bords extérieurs deviennent de plus en plus nets.*

Pour des cotons de taux d'azote très bas (11 % N), le halo central  $H_1$  est très faible, mais pour des cotons contenant de 12,34 à 13 % N,  $H_1$  forme sur les clichés une large tache noire ayant des bords très abrupts. Ces bords ne peuvent cependant pas être considérés comme formés par un anneau de diffraction, c'est-à-dire par un renforcement de l'intensité.

Des remarques analogues peuvent être faites sur les diagrammes publiés par J.-J. TRILLAT dans une étude sur les films de nitrocellulose [87].

Ces relations décrites peuvent être illustrées par les enregistrements photométriques des clichés obtenus avec des films à 11,7 et à 13,39 % N. Les courbes reproduites dans la figure 48 donnent la

distribution du noircissement le long d'un diamètre des cercles ou halos de diffraction obtenus sur un film plan placé perpendiculairement au faisceau incident. Nous avons préféré donner les enregistrements photométriques que les clichés eux-mêmes. Ceux-ci se reproduisent très difficilement.

Il est nécessaire de présenter quelques observations que nous avons faites quant à la préparation des films. Nous allons alors être amenés à préciser ce mode de préparation.

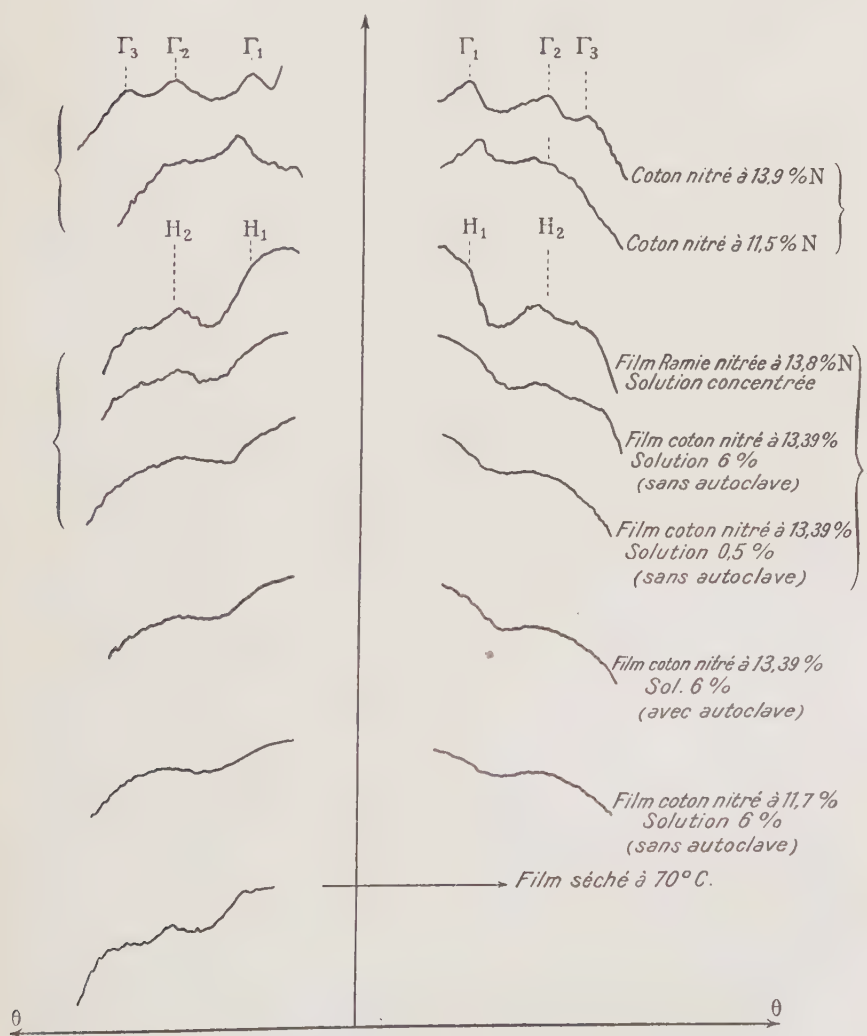


FIG. 48. — Enregistrements photométriques des diagrammes de films.

Avec les cotons nitrés à 12,10 % et au-dessous, on a des films dont les diagrammes sont parfaitement reproductibles ; mais il n'en est plus de même dès que l'on passe aux cotons plus nitrés. Par exemple, deux films faits apparemment dans les mêmes conditions avec du coton nitré à 13,3 % *N*, nous ont donné des diagrammes très différents ; l'un avait l'aspect que nous venons de décrire, tandis que l'autre donnait un diagramme plus voisin de celui du coton fibreux initial. Dans ce dernier diagramme, le halo extérieur  $H_2$  se trouvait scindé en deux cercles nets rappelant tout à fait les cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  du diagramme du coton ; le halo central se terminait d'une façon plus abrupte, ce qui rappelait d'une manière encore plus frappante, le cercle  $\Gamma_1$  du diagramme des cotons nitrés fibreux. Ces différences peuvent se voir si l'on compare les enregistrements 3 et 5 de la figure 48.

Pour les cotons dont les taux d'azote sont supérieurs à 12,34 %, on n'observe de variations régulières dans l'aspect des diagrammes en fonction du taux d'azote que *dans le cas où les solutions ont été très étendues et où elles sont restées en repos pendant 3 semaines avant le coulage.*

Si l'on ne prend pas ces précautions, le diagramme du film ressemble plus ou moins à celui du coton nitré initial ; c'est-à-dire que le halo  $H_2$  est plus ou moins scindé en deux cercles. Nous rappellerons que, dans tous les cas, nous nous sommes assurés de l'homogénéité de nos films à l'aide du microscope polarisant. Ces films se comportent comme une matière absolument amorphe.

Dans les paragraphes 3, 4 et 5 nous reviendrons sur les conditions de formation de la structure des films de nitrocellulose et nous expliquerons les raisons des précautions que nous venons de décrire.

## 2. — Structure des films de nitrocellulose.

Ayant montré dans le paragraphe précédent, que l'on pouvait observer des variations continues dans l'aspect des diagrammes de rayons X des films de nitrocellulose quand le taux d'azote varie, il importe de nous occuper tout de suite de relier les caractères de ces diagrammes aux éléments de la structure des nitrocelluloses.

Le fait le plus frappant qui résulte de l'examen des diagrammes des films, c'est l'analogie de ces diagrammes avec ceux des cotons nitrés de départ.

Les bords du halo central  $H_1$  se trouvent toujours à la place du cercle net  $\Gamma_1$  dû aux plans (101) et (10 $\bar{1}$ ). Les cercles, ou les plages  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  des diagrammes des cotons nitrés fibreux se sont fondus en un halo  $H_2$  sans changer de place. Nous devons tenir compte également de la comparaison faite entre le halo  $H_2$  du diagramme des films et le halo donné par le gel. Cette comparaison nous a montré que  $H_2$  pouvait être considéré comme si le halo du gel s'était élargi vers les grands angles. On peut également dire que pour former  $H_2$ , au halo du gel est venu se juxtaposer un nouveau halo de diamètre plus grand. Cette conception relative à la constitution du halo  $H_2$  se justifie par le fait signalé que ces deux halos peuvent se présenter comme plus ou moins fondus l'un avec l'autre. (Nous avons vu, en particulier, toutes les précautions qu'il fallait prendre avec les cotons fortement nitrés pour obtenir une fusion parfaite des halos sur les diagrammes.)

Nous avons pu, d'une autre manière, mettre en évidence la filiation entre la structure des films et celles des fibres. Au cours de l'expérience relatée à la page 134, nous avons suivi dans le temps, l'action de la vapeur d'acétone sur les fibres de nitroramie. Nous avons donné le diagramme du gel obtenu et nous nous en sommes servi pour proposer un schéma de la structure de ce gel. Nous avons recueilli le gel gonflé d'acétone et nous l'avons laissé sécher à l'air sec. Il est resté un petit film dont nous avons fait le diagramme.

La matière ne montrait *aucune trace d'orientation*. Le film avait été obtenu dans des conditions très éloignées de celles qui ont été montrées plus haut comme étant les meilleures. Par séchage on a retrouvé une matière qui a donné un diagramme rappelant beaucoup celui que donne du coton nitré au taux d'azote maximum. Dans la figure 43 (p. 135) on a donné sous le numéro 5, l'enregistrement des intensités équatoriales du diagramme que donne le film. Les analogies entre l'enregistrement relatif aux fibres et cet enregistrement 5, dans la figure 43 apparaissent aisément. Nous voyons se confirmer l'hypothèse que nous avons faite, le halo  $H_2$  donné par un film est formé par la superposition et la fusion plus ou moins accentuée des deux interférences correspondant exactement aux deux cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  des diagrammes des cotons nitrés.

Soit que l'on considère le halo  $H_2$  ou le halo  $H_1$ , on voit donc que, après le passage à l'état de gel et la dissolution complète (opéra-

tions au cours desquelles tout ou partie de la régularité de structure s'était perdue), *il se retrouve dans le film, quelque chose de la régularité qui formait la base de la structure primitive des fibres.*

### 3. — Mécanisme de la dissolution des nitrocelluloses. Dispersion des chaînes moléculaires.

Nous pouvons alors donner un premier aperçu du mécanisme suivant lequel se fait la dissolution des nitrocelluloses et la formation des films par évaporation du solvant. (Par la suite nous serons amenés à mieux préciser ce mécanisme.) Il suffit d'identifier un à un tous les éléments de structure responsables des interférences observées et décrites. Dans le chapitre précédent, nous avons donné une description du passage de la matière à l'état de gel. Dans les cristallites, nous avons vu disparaître toute régularité de distribution des chaînes moléculaires. Il ne restait que la trace d'un assemblage des molécules empilées les unes sur les autres à la façon de petites bandes : la seule périodicité observée étant, on le rappelle, l'épaisseur des bandelettes.

En reprenant l'état solide sous forme de film, la matière redonne les diagrammes où se retrouvent (bien que très imparfaitement) *toutes* les régularités qui caractérisent les fibres.

La périodicité attachée à l'épaisseur des chaînes élémentaires

(Interférence  $A_2$  dans les diagrammes de fibres ;

Cercle  $F_2$  dans le diagramme du coton nitré ;

Halo du gel)

et qui avait persisté dans le gel se retrouve évidemment dans les films.

On retrouve également toutes les régularités qui avaient disparu dans le gel : c'est-à-dire celles qui témoignent d'un arrangement régulier côte à côte des molécules dans le plan des anneaux  $C_6$  :

Taches  $A_1$  (101) et ( $10\bar{1}$ ) des diagrammes de fibres ;

Cercles  $F_1$  du coton nitré

et d'un arrangement régulier suivant l'allongement de l'axe des chaînes :

Arcs  $B_2$  très intenses dans les diagrammes des ramies nitrées ;

Cercle  $\Gamma_3$  que donnent les cotons.

D'après ce que nous avons dit, ce qui se retrouve dans les films avec le moins de netteté c'est l'interférence (101). Il ne reste même pas un halo distinct ;  $H_1$  est une grosse tache à bords estompés entourant le centre du diagramme. Seule une juxtaposition régulière des chaînes moléculaires *dans leur plan* donnerait naissance à une régularité de distribution des plans (101) en question. Cette régularité n'existe donc plus dans le film après séchage. Cependant il s'en retrouve une trace : on a dit que le halo central  $H_1$  s'évanouissait là où dans le diagramme des fibres existait l'interférence (101).

Ceci peut être interprété en admettant que le halo central provient toujours des diffractions dues à une juxtaposition des chaînes de groupes  $C_6$  dans leur plan. *Ces chaînes ne se retrouvent plus à une distance constante les unes des autres ; mais ces distances ont un minimum qui est la distance qui sépare les chaînes dans la matière cristallisée (fibreuse).*

On peut donc donner, de la structure du film de nitrocellulose, le schéma suivant : Assimilant toujours les chaînes moléculaires à de petites bandes de papier, on garde dans le film une superposition des plans des chaînes moléculaires et une juxtaposition de ces chaînes, de telle manière qu'on retrouve la trace d'une périodicité le long de leur axe. Cette superposition est assez régulière dans la direction de l'épaisseur des chaînes, mais elle est très irrégulière dans le plan des chaînes. Autrement dit, par séchage des films, on peut considérer une reformation imparfaite des cristallites de nitrocellulose. *Le parallélisme des chaînes se retrouve, de même la superposition des plans (002) ; mais dans ces plans (002) les chaînes sont loin d'être régulièrement distribuées ; elles sont dans ces plans, à des distances variables, qui restent supérieures à la distance séparant les chaînes dans les cristallites formant les fibres primitives.*

D'autre part, la gélatinisation en masse a complètement bouleversé l'arrangement régulier des cristallites en fibres, de sorte que le film n'est qu'un ensemble amorphe. Si des cristallites se sont trouvés imparfaitement reformés, ceux-ci ne sont plus du tout distribués régulièrement.

En résumé, par suite de la gélatinisation l'état cristallin disparaît, il reste seulement une superposition des plans des chaînes moléculaires cellulosiques. Par la dissolution, cette superposition

elle-même disparaît, toute régularité de distribution de la matière disparaît : *on a dispersion des chaînes moléculaires.*

Par séchage, la matière solide se reforme, mais dans le cas des nitrocelluloses, on est loin de revenir à une distribution aussi régulière des chaînes de groupes  $C_6$  que celle qui existait initialement. Cependant les diagrammes de rayons X permettent de constater une tendance à un retour vers l'état initial, c'est-à-dire à un *regroupement régulier des chaînes élémentaires.*

L'examen des diagrammes des films permet de préciser dans quelle mesure ce retour s'effectue. L'étude présentée dans les paragraphes suivants envisage les facteurs qui influent sur ce retour de la matière à l'état cristallin : nous serons alors conduits à définir ce qu'on peut appeler l'état de *dispersion* des chaînes cellulosiques au sein d'une solution.

#### 4. — Influence de la concentration et d'un passage à l'autoclave.

Nous avons indiqué plus haut quelles étaient les précautions nécessaires pour obtenir des films toujours identiques avec les cotons nitrés à plus de 12 %. Nous avons vu que lorsqu'on ne part pas d'une solution très étendue et préalablement laissée en repos, le film a une structure qui se rapproche de celle du coton nitré cristallin. Il nous a semblé intéressant de chercher les facteurs de ces différences. Nous avons utilisé un coton nitré à 13,39 % *N*. C'est un coton très nitré que l'on peut avoir facilement en grandes quantités. Or il est toujours bon d'avoir au départ d'une telle recherche une quantité importante de matière première pour toujours avoir affaire au même échantillon.

En premier lieu, nous avons cherché les influences sur la structure du film : 1° de la concentration initiale des solutions acétoniques ; 2° d'un passage à l'autoclave des cotons nitrés avant la dissolution ; 3° du vieillissement des solutions.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — On prépare avec le coton nitré (non passé à l'autoclave) une solution contenant 0,5 gr. de nitrocellulose et une autre contenant 4,8 gr. dans 100 cmc. d'acétone. Au delà de cette concentration la viscosité devient telle que le

mélange par agitation est impossible et que l'homogénéité n'est plus assurée.

A partir du coton nitré passé à l'autoclave (12 heures à 130°) nous avons fait des solutions contenant : 0,5 gr., 4,8 gr. et 24 gr. de nitrocellulose dans 100 cmc. d'acétone. Les films ont été comme pour nos essais antérieurs séchés sous une cloche à acide sulfurique à la température ordinaire. Les diagrammes de rayons X donnent lieu aux remarques suivantes :

Que le coton soit ou non passé à l'autoclave, le diagramme se rapproche d'autant plus du diagramme d'un corps amorphe que l'on est parti d'une solution plus étendue, et au contraire, d'autant plus du diagramme du coton nitré cristallin, que la solution initiale était plus concentrée. Ce degré de cristallinité se manifeste par le fait que l'anneau de diffraction  $H_2$  se trouve formé de deux cercles plus ou moins nettement séparés et que le halo central  $H_1$  a un bord plus ou moins net. Cette comparaison peut aisément se faire sur les clichés enregistrés (fig. 48).

Nous avons cherché à voir si le fait d'agiter, de centrifuger la solution avait une influence sur la structure des films. Une partie de chaque solution a été centrifugée (20 minutes à 1.200 tours environ) après agitation préalable. Pour chaque concentration, on préparait trois films : 1° avec la solution agitée, mais non centrifugée ; 2° avec la partie supérieure des tubes centrifugés ; 3° avec la partie inférieure de ces mêmes tubes. Les films obtenus avec les trois fractions d'une même solution se sont montrés de structure identique. Nos solutions étaient donc homogènes.

D'après ce que nous avons exposé dans les deux paragraphes précédents, nous regardons comme le phénomène caractéristique de la dissolution, la disparition de l'anneau de diffraction  $\Gamma_1$  du diagramme cristallin, c'est-à-dire de toute régularité de distribution du plan (101) qui contient les fibres élémentaires formées par les chaînes de groupes glucoses. *Le solvant a séparé par gonflement ces files élémentaires ; puis les a dispersées en solution.* Le groupement de ces files d'anneaux de glucose tend à se reformer pendant l'évaporation du solvant ; *cette tendance se manifeste d'autant moins que le coton est dit plus « soluble » dans l'acétone.* Ceci résulte de la difficulté d'autant plus grande à observer des diagrammes de corps amorphe sur les films que le coton est plus nitré.

D'autre part, nous venons de montrer que, *pour un coton de taux d'azote donné, la tendance des chaînes à se regrouper est d'autant plus accusée que les solutions de départ sont plus concentrées.*

Nous pouvons résumer ces deux résultats en disant que le coton nitré est d'autant plus dispersé en solution qu'il est plus soluble et que la solution est plus étendue.

*Le diagramme du film obtenu après séchage de la solution est donc capable de nous renseigner sur l'état de dispersion de la matière cellulosique.*

Jusqu'ici le seul phénomène qui pouvait nous donner des indications sur cet état de la dispersion était la viscosité ; mais c'est un phénomène très complexe, et il ne permet pas de constater que la dispersion est bien due à la séparation des chaînes de groupes glucose.

L'hypothèse qu'en solution les fibres élémentaires d'anneaux de glucose sont séparées, peut être étayée par deux données acquises dans deux domaines très distincts. Les mesures de pression osmotique ont donné pour le poids moléculaire de la cellulose des nombres de l'ordre de 30.000 à 40.000. Si l'hypothèse qu'en solution, les fibres élémentaires sont séparées et jouent le rôle de particules mécaniquement libres, est vraie, ce poids doit correspondre au poids d'une chaîne d'anneaux de glucoses. Il est alors tout à fait important de rappeler que par des méthodes purement chimiques, HAWORTH [7] a montré que le nombre de restes de glucoses qui constituent une chaîne élémentaire de cellulose est de l'ordre de 200 ; or  $(C_6H_{10}O_5)_n$  est précisément de l'ordre de 30.000 à 40.000 si  $n$  est de l'ordre de 200.

Enfin, dans cette hypothèse d'une dispersion des chaînes élémentaires de glucose, nous voyons que le solvant agit d'abord comme agent de gonflement, puis de dispersion ; il joue, en résumé, vis-à-vis de la structure de la nitrocellulose, le même rôle que la chaleur vis-à-vis de la structure des cristaux au moment de la fusion.

INFLUENCE D'UN PASSAGE A L'AUTOCLAVE. — Nous allons maintenant étudier l'influence d'un passage en autoclave et pour cela comparer les films préparés à partir des cotons nitrés ordinaires, à ceux que donne ce même coton nitré chauffé sous pression dans l'eau distillée à 130° pendant 12 heures. Les premiers films seront désignés par les lettres *fC* et les autres par les lettres *fCA*. Si nous

comparons deux films faits avec ces deux sortes de cotons nitrés, mis en solution à une même concentration, nous voyons qu'un film *fC* a toujours une cristallinité meilleure qu'un film *fCA* (fig. 48).

Le moindre degré de cristallinité ne se marque plus, comme dans le cas de la dilution, par une diminution de netteté du bord du halo central, mais uniquement par un adoucissement des deux anneaux  $H_2$  qui se confondent en un halo large analogue à celui que l'on observe toujours sur les films préparés avec des cotons nitrés à faible taux d'azote. Nous avons signalé que le taux d'azote des nitrocelluloses à l'état fibreux affecte la définition des interférences qui donnent les cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$ . Mais le phénomène semble différer de celui que l'on observe avec les cotons passés en autoclave ; car les anneaux ne sont pas modifiés de la même manière dans les deux cas. Dans le premier cas les cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  s'étalent en plages uniformes, dont l'intensité tend à s'égaliser à mesure que baisse le taux d'azote ; dans le second cas, au contraire, les anneaux  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  sont toujours perceptibles dans le halo exactement comme si l'on avait affaire à des raies qui s'élargiraient et s'affaibliraient pour une cause qui pourrait être par exemple une diminution de grosseur des grains cristallins. Il nous semble tout à fait probable que cette diminution de cristallinité des films *fCA* par rapport aux films *fC* tient au fait que les éléments diffractants sont de longueur beaucoup moindre après passage du coton nitré en autoclave. L'action de l'autoclave serait, en somme, de couper les fibres élémentaires de résidus de glucoses. Ce mécanisme expliquerait fort bien la chute énorme de viscosité des solutions de cotons-poudres passés en autoclave sans qu'il soit besoin d'autres hypothèses, comme celle par exemple de l'existence, dans la nitrocellulose, d'une substance de dégradation autre que la nitrocellulose. Il suffit d'admettre que la viscosité est une fonction de la longueur de chaîne libérée en solution, hypothèse généralement admise.

On peut d'ailleurs montrer qu'il ne se forme dans l'autoclave aucun corps solide nouveau. Nous avons fait les diagrammes du coton nitré passé à l'autoclave avant de le dissoudre. *Le diagramme du coton nitré ne change pas quelle que soit la durée de passage à l'autoclave.* Même sur du coton nitré laissé jusqu'à 24 heures dans l'autoclave, on ne trouve jamais sur les diagrammes du résidu solide aucun indice de la présence d'un nouveau corps de nature cristalline autre que la nitrocellulose. Le passage en autoclave provoque bien

un abaissement du taux d'azote, mais ce changement est trop faible pour qu'il puisse se manifester d'une manière sensible par une altération du diagramme.

Nous avons observé les mêmes phénomènes sur de la poudre à canon en bandes. Si l'on chauffe à 110° C une poudre mince à la nitrocellulose pure, on provoque une action analogue à celle d'un passage à l'autoclave. On constate que le diagramme de rayons X donné par la poudre *n'est pas modifié par le chauffage*. (Ce diagramme révèle que la matière est très bien orientée par l'étirage de la pâte.) Mais si l'on disperse la matière par dissolution dans l'acétone puis évaporation sur lame de verre, on observe que *le diagramme du film obtenu par dissolution de la poudre non chauffée est plus net que le diagramme obtenu avec la poudre chauffée*.

Comment peut-on concilier ces deux observations ? Dans le diagramme du film, les particules paraissent plus courtes, et dans le diagramme de la matière cristallisée, on ne constate aucun changement. On peut sans hypothèses hasardeuses, supposer que les éléments diffractants disposés le long des axes des fibres sont bien coupés par la chaleur, mais que ces éléments, demeurant en place, les régularités ne sont pas altérées. *Il faut la dispersion des files élémentaires de résidus de glucose par le passage en solution* pour s'apercevoir, sur les diagrammes de rayons X, de l'effet du chauffage.

La coupure des chaînes par l'effet de l'autoclave postulée pour expliquer au mieux les diagrammes de rayons X, explique également le fait bien connu que les films préparés avec les cotons nitrés passés en autoclave sont beaucoup plus fragiles que les films préparés avec des cotons nitrés normaux.

## 5. — Influence du vieillissement des solutions.

Les examens de structure que nous venons d'exposer ont toujours porté sur des films coulés après un vieillissement préalable des solutions. Ce vieillissement était de plusieurs jours (8 à 10 jours), c'est-à-dire qu'après avoir dissous le coton nitré dans l'acétone, on attendait 8 à 10 jours avant de couler les solutions dans les moules de séchage. Si l'on ne prend pas cette précaution, surtout avec des nitrocelluloses de taux d'azote supérieur à 12 % N, on a des films qui se présentent avec un degré élevé de cristallinité. Le degré de cristalli-

nité du film sec est d'autant moins grand que la solution a été vieillie davantage. Ce que nous avons décrit dans les deux paragraphes qui précèdent comme effet de la concentration et du passage à l'autoclave sont des observations faites lorsque l'effet du temps ne semblait plus avoir d'influence. Nous avons trouvé que ce temps limite était d'une dizaine de jours. On trouvait alors que le film obtenu avait une structure *caractéristique* de la solution.

Ce que nous avons observé sur la nécessité de laisser vieillir une solution de nitrocellulose est en parfait accord avec des études faites par M. LÉCORCHÉ au Laboratoire central des Poudres. Par des mesures précises de viscosité, M. LÉCORCHÉ a parfaitement pu suivre le vieillissement des solutions acétoniques de nitrocellulose. La viscosité d'une telle solution diminue avec le temps.

Un certain nombre d'anomalies observées dans les mesures de viscosité des solutions de nitrocellulose, ainsi que le degré de cristallinité des films obtenus par séchage de ces solutions sont parfaitement coordonnées par l'hypothèse suivante : dans une solution il y a tendance à la séparation des molécules et à leur dispersion. Cette dispersion est loin d'être immédiate, même dans les solutions très diluées. Il faut plusieurs jours pour que la solution atteigne son état d'équilibre. Si, par exemple, on coule une solution très diluée pour faire un film, avant que l'état d'équilibre soit atteint, les chaînes moléculaires ne seront pas séparées et dispersées : on trouvera que le film possède une grande cristallinité.

## 6. — Influence de la température.

Si nous comparons les résultats de nos recherches à ceux que J.-J. TRILLAT [87] a publiés, il semble qu'il existe entre eux un désaccord. Ces observations sont, les unes et les autres, relatives à des nitrocelluloses de taux d'azote voisins de 13 %. TRILLAT, dans les conditions où il a opéré, arrive à un film dont la structure déterminée par le diagramme de rayons X est toujours très semblable, sinon identique, à celle du coton nitré initial. Nous avons observé, au contraire, une grande différence entre le diagramme du coton nitré et celui du film correspondant. Nous avons même pu nous servir de ces différences pour suivre l'état de dispersion de la nitrocellulose en solution.

Nous avons cherché quelle pouvait être l'origine de ces différences. Nous avons comparé les films évaporés à la température ordinaire ainsi que nous l'avions fait jusqu'ici, aux films évaporés à 70° (pendant 5 jours) selon la technique de TRILLAT. Nos solutions (de coton à 13,3 % d'azote) étaient à 5 % et à 30 % de coton-poudre. (Nous faisons remarquer que déjà à 5 % la solution est très visqueuse.)

La structure des films est toute différente, selon la température d'évaporation. *Sur le film séché à 70° la cristallinité est presque égale à celle du coton nitré initial.*

En particulier, le cercle de diffraction  $\Gamma_1$  de petit diamètre, caractérisant dans les cotons nitrés des distances latérales entre chaînes de glucoses, réapparaît, net et intense (fig. 48).

Si l'on compare maintenant les diagrammes des films étuvés à 70° et faits à partir des deux solutions de concentration différentes, on peut mettre en évidence à nouveau l'influence de la concentration. Cette influence agit bien dans le sens observé sur les films préparés à la température ordinaire.

Nous avons ainsi pu expliquer les différences que l'on constatait entre les diagrammes de TRILLAT et les nôtres, et du même coup, mettre en lumière l'effet de la température de séchage sur la structure des films de nitrocellulose.

En opérant à 70°, on fait réapparaître sur les diagrammes la périodicité due aux distances latérales des chaînes élémentaires de glucose.

Nous avons fait une série d'expériences analogues à celle qui vient d'être décrite, mais en choisissant des températures de séchage différentes : 50°, 70°, 75°, 108°.

On observe très nettement une diminution de la cristallinité avec l'abaissement de la température de séchage. En particulier, le cercle  $\Gamma_1$  disparaît progressivement au bord du halo  $H_1$ . On peut penser que la chaleur a facilité la tendance qu'ont les chaînes de glucose à se disposer régulièrement : par chauffage, on opérerait ainsi une sorte de recuit. Nous avons déjà observé un phénomène analogue dans le cas de films faits à partir de nitrocellulose et de benzophénone [89].

Il est cependant difficile d'affirmer qu'on a affaire à un recuit analogue à celui qui se fait dans les métaux, car la cristallisation de la nitrocellulose est toujours la conséquence de l'évaporation

du solvant. Il faudrait pour étudier d'une manière satisfaisante ce phénomène de cristallisation de la nitrocellulose, tracer, à une température déterminée, les courbes représentant le départ du solvant et suivre le long de telles courbes par les diagrammes de rayons X, l'évolution de la structure de la matière.

EN RÉSUMÉ : Nous avons vu dans ce chapitre, comment, par séchage d'une solution acétonique, on retrouvait un film dont la structure rappelait celle des nitrocelluloses fibreuses initiales.

L'étude des différents facteurs qui agissent sur la structure des films de nitrocellulose permet d'affirmer que le solvant agit d'abord pour gonfler, puis pour disperser. Sous son action, les chaînes élémentaires de glucose sont séparées et dispersées. Les diagrammes des films obtenus après séchage permettent de suivre l'état de dispersion de la matière cellulosique en solution. Cette dispersion est d'autant plus grande que le coton nitré est plus soluble dans le solvant. Pour une nitrocellulose donnée, cette dispersion est d'autant plus grande que la dilution est plus grande.

L'équilibre d'une solution, caractérisé par l'état de dispersion des chaînes moléculaires, n'est atteint qu'au bout de temps atteignant plusieurs jours.

L'action de l'autoclave sur les nitrocelluloses serait de couper les chaînes élémentaires de résidus de glucose. On peut alors conclure que la viscosité d'une solution dépend, pour une concentration donnée, de la longueur des chaînes élémentaires supposées libres dans la solution.

Enfin, le séchage à une température plus élevée que la température ordinaire provoque, dans le film, un regroupement plus régulier des chaînes, en quelque sorte, une recristallisation de la matière cellulosique (1).

---

(1) Tous les films examinés dans ce chapitre ont été coulés par M. VANDONI, du Laboratoire central des Poudres. Ce travail nécessitait un soin extrême et une très grande attention. Nous voulons dire ici toute notre gratitude envers M. VANDONI.



## REMARQUES AU SUJET DES CHAPITRES II A VII

---

### PREMIÈRE REMARQUE.

Dans les chapitres II et III nous avons décrit des structures possibles pour les nitrocelluloses. Lorsque nous avons discuté la valeur de la structure de la cellulose proposée par MEYER et MARK, nous avons souligné la quasi impossibilité de vérifier cette structure par un emploi complet des méthodes d'analyse cristalline. On sait combien ces méthodes ont apporté de beaux résultats dans les études sur les silicates, par exemple. Avec les nitrocelluloses, nous avons obtenu des diagrammes encore plus pauvres en taches que ceux de la cellulose. Dans le cas de la dinitroramie, nous n'avons eu que deux taches nettes et une tache floue ; et c'est sur ce très petit nombre de documents que nous avons dû compter pour étayer nos raisonnements ! Dans le cas de la trinitrocellulose, il y a quelques taches en plus ; nous avons signalé combien de difficultés il y avait rien que pour accorder les positions de ces taches avec un système d'indices.

Nous ne nous faisons donc aucune illusion sur la valeur de ces structures des nitroramies établies avec un nombre de taches que tout cristallographe jugerait notoirement insuffisant !

Cependant nous avons osé proposer des structures et nous avons tenu à souligner ce qui peut justifier cette proposition.

Les schémas que nous donnons interprètent d'une manière simple le mécanisme de la nitration et celui de la gélatinisation. De plus, ils mettent en évidence, de la manière la plus commode, la *filiation* qui existe entre la structure de la cellulose native, des celluloses nitrées, des nitrocelluloses à l'état de gel et de films. *Cette filiation existe indépendamment de toute hypothèse sur les structures.* Il suffit de comparer les diagrammes obtenus. Ces diagrammes sont le seul

document qui reflète la structure intime de la matière. On les voit évoluer quand on modifie la matière, soit par réaction chimique, soit par changement d'état physique. On voit ces diagrammes refléter tous les caractères de réaction topochemique décrits dans la première partie de notre travail. Nous avons d'ailleurs, toutes les fois où l'occasion se présentait, précisé ces caractères et la manière avec laquelle ils apparaissaient à travers les diagrammes de diffraction.

En résumé, on voit des éléments de la structure initiale qui restent invariants, et d'autres qui se modifient ; on peut, de plus, évaluer le sens et la grandeur des changements.

*Ces caractères topochemiques restent évidents en dehors de toute hypothèse sur la structure.* Quelles que soient les hypothèses que l'on fasse, entre les éléments de ces structures devront exister les mêmes rapports : et ceux-ci apparaissent sur les diagrammes de diffraction.

Ceci signifie par exemple : Qu'il n'est pas prouvé que ce qui reste le plus constant, ce soit l'épaisseur de l'anneau de glucose constituant la chaîne cellulosique. On se souvient que cette hypothèse nous a conduit à placer les groupes  $\text{—NO}_2$  dans ces plans et à affirmer que les molécules d'acétone, déformant la structure des nitrocelluloses, écartaient les molécules dans les plans des anneaux de glucose plutôt que d'écarter les plans de ces anneaux. Le fait important est qu'un système de plans reste avec un écartement peu variable au cours des modifications. Il est commode de reconnaître, ou de croire reconnaître, le plan des anneaux de glucose. Nous avons émis cette hypothèse lorsque nous avons discuté la structure de la cellulose proposée par ASTBURY ; c'est un accord entre les intensités observées et celles que l'on pouvait supposer qui nous ont guidé.

Nous nous appesantissons sur une telle discussion, parce que dernièrement, J.-J. TRILLAT, d'après des diagrammes de diffraction d'électrons sur des films très minces d'éthers de cellulose, propose une structure de la nitrocellulose toute différente de celle que nous avons décrite. M. TRILLAT place le groupe  $\text{—NO}_2$  perpendiculairement au plan des groupes cycliques [102].

Dans nos diagrammes, la tache  $A_1$ , on s'en souvient, correspond à une distance réticulaire d'environ  $7 \text{ \AA}$  ; cette distance serait compatible avec ce qui peut se calculer comme épaisseur de la molécule mesurée dans le sens perpendiculaire à l'anneau, d'après le schéma de J.-J. TRILLAT. Mais il nous a été impossible de trouver dans la molécule ainsi imaginée une dimension assez petite qui puisse expli-

quer la distance réticulaire de 4 ou 4,5 Ång. Il se peut cependant que la structure proposée par M. TRILLAT soit celle qui se rapproche le plus de la vérité. Nous ne cherchons pas à discuter ici le travail de M. TRILLAT, nous voulons seulement dire que, même si un jour la structure que nous proposons est remplacée par un meilleur schéma, il restera tous les rapports que nous avons établis entre la structure de la cellulose et les structures plus hypothétiques des nitrocelluloses cristallisées et à l'état amorphe (1).

Tout schéma n'a qu'une valeur de commodité, il est d'autant meilleur qu'il permet de se remémorer plus facilement un plus grand nombre de faits. Un schéma de structure n'a pas d'autre valeur. Nous croyons ainsi avoir rendu quelques services en osant, malgré la pauvreté des documents, avancer les structures des nitrocelluloses.

## REMARQUE II.

Un fait reste également important, c'est la commodité avec laquelle nous avons mis en évidence, grâce aux diagrammes de rayons X, les invariants des structures et les modifications que celles-ci subissaient. Dans cette matière qui restait à l'état solide les diagrammes ont permis ainsi de *localiser les réactions au sein de la structure*. On a ainsi pu faire ce qu'il est commode d'appeler « *la topographie des changements* ». Ces réactions et les changements qui les accompagnent sont évidemment repérés et identifiés par leurs facteurs thermodynamiques. L'emploi que nous avons fait des rayons X est identique à celui qu'a fait ASTBURY dans son étude de l'action de l'eau sur les kératines. ASTBURY, on s'en souvient, localisa l'action de l'eau sur les chaînes latérales dans le sein du complexe moléculaire.

## REMARQUE III.

Les considérations qui précèdent peuvent prendre un sens encore plus précis, si l'on compare l'étude que nous avons faite des nitrocelluloses sous leurs divers états, avec une étude d'ASTBURY [90] sur

---

(1) Au cours de l'impression de ce travail, M. J.-J. TRILLAT a publié deux notes [103] dans lesquelles il revient sur son interprétation des diagrammes de diffraction d'électrons. Tout ce que l'on doit retenir, c'est que M. J.-J. TRILLAT est moins affirmatif que dans ses premiers mémoires.

la structure des protéides formés de chaînes protéidiques en état d'extension complète.

ASTBURY réunit les diagrammes d'un grand nombre de protéides. Il étudie également l'action sur ces corps de la vapeur d'eau ou d'alcool. Ce travail peut se résumer de la manière suivante :

Un protéide formé de chaînes peptidiques en état d'extension complète est caractérisé par deux écartements réticulaires : ces deux écartements correspondent à des directions perpendiculaires à l'axe des chaînes principales et approximativement perpendiculaires l'une sur l'autre. L'un de ces écartements ( $4,5, \text{\AA}$  en moyenne pour tous les corps étudiés par ASTBURY dans son mémoire) provient de l'épaisseur du squelette formé par la chaîne peptidique. L'autre, égal à environ  $10 \text{\AA}$  ( $10,42$  en moyenne) est l'écartement des chaînes principales mesuré le long des chaînes latérales. Ces écartements sont respectivement ceux de (200) et de (001) dans le réseau de la kératine  $\beta$  (dans lequel les chaînes sont en état d'extension complète). Ces deux écartements sont donc ceux des chaînes protéides voisines suivant les directions transversales principales. Ce sont deux écartements exactement analogues que nous avons vu persister lorsque nous avons décrit le passage de la nitrocellulose de l'état cristallin à l'état amorphe. Ce sont en effet les plans (101) et (002) des cristallites que nous avons retrouvés dans les films.

On a rappelé qu'étudiant l'action de la vapeur d'eau ou de l'alcali dilué sur les cheveux dans l'état  $\beta$ , ASTBURY avait trouvé que la réaction était associée presque exclusivement à une altération dans la plus grande distance latérale qui sépare les chaînes principales. ASTBURY vient de généraliser cette remarque et a donné leur vrai sens aux variations de réseau observées par KATZ quand on soumet à l'action de l'eau, la gélatine, le collagène, et les composés analogues. Dans le cas de ces corps, on a variation continue des distances latérales entre chaînes principales quand l'eau pénètre entre les chaînes moléculaires. Seulement le grand écartement réticulaire est affecté : celui qui est mesuré parallèlement aux chaînes latérales.

Ce résultat est identique à celui que nous avons énoncé relative ment à l'introduction des groupes  $-\text{NO}_2$  dans la structure de la cellulose ; mais l'analogie est bien plus complète si nous comparons à l'action de l'eau sur la gélatine, l'absorption de l'acétone par la nitrocellulose. (002) reste inchangé ou presque, alors que l'élargisse-

ment de la maille se manifeste par l'écartement des plans (101). Cet écartement est en partie continu. Les réactions des chaînes cellulosiques se montrent identiques à celles des chaînes protéidiques : ce que nous avons appelé l'épaisseur de l'anneau de glucose est l'élément de structure qui correspond à ce qu'ASTBURY appelle le « *backbone spacing* ». L'écartement des chaînes cellulosiques dans les plans (002) se comporte d'une manière identique à ce que ASTBURY appelle le « *side chain spacing* » et qui est l'écartement des chaînes principales mesuré le long des chaînes latérales.



## CHAPITRE VIII

### Remarques sur quelques précautions à prendre dans la mesure du poids moléculaire des dérivés cellulosiques.

---

Nous avons étudié comment varie la structure d'un film de nitrocellulose avec les différents facteurs. Nous avons également montré comment ces variations sont reliées aux diverses directions d'anisotropie de la structure de la nitrocellulose. La filiation établie entre la structure du gel, des fibres et du film, nous a suggéré le mécanisme des différentes transformations qu'on peut faire subir à l'état physique des nitrocelluloses. Les molécules, en désignant par molécules les chaînes d'anneaux  $C_6$ , ne sont que rarement séparées en solution. Une solution serait telle que dans le sein du solvant se déplaceraient, non des molécules séparées mais des paquets de molécules ; ces paquets seraient gonflés de solvant. Ce n'est que par de très grandes dilutions et après des temps très longs de maintien de la matière en solution que l'on observerait la dispersion complète.

On a ainsi une image de la solution colloïdale de nitrocellulose. Etant donnée cette image, comment comprendre les phénomènes de viscosité ? Comment considérer les mesures de poids moléculaire par l'observation de la pression osmotique des solutions ?

#### Viscosité.

Rappelons que la viscosité d'une solution se mesure, dans le système C. G. S., en centipoises. Si dans un liquide, on fait glisser une surface plane devant une autre surface plane parallèle, le coefficient de viscosité du liquide est défini par la formule :

$$\eta = \frac{F \cdot d}{S \cdot v}$$

$F$  = force à laquelle est soumise la surface plane mobile.

$d$  = sa distance au plan fixe.

$S$  = sa surface.

$v$  = sa vitesse.

L'inverse  $1/\eta$  est ce qu'on appelle la « fluidité ». Ce que donnent les ouvrages, c'est soit la constante  $K$  de DUCLAUX [91], soit la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  de STAUDINGER [92].

Si l'on rapporte la viscosité  $\eta$  de la solution de concentration  $c$  (en poids) à la viscosité  $\eta_0$  du solvant seul, la loi de variation de  $\eta$  en fonction de  $c$  est :

$$\eta = \eta_0 e^{Kc}$$

soit :

$$\log. \eta = \log. \eta_0 + K.c$$

c'est-à-dire que  $\log. \eta$  varie linéairement avec la concentration.

La grandeur  $\eta_{sp}$  de STAUDINGER est directement reliée à l'accroissement de viscosité de la solution par rapport à celle du solvant pur.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{ou} \quad \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

$\frac{\eta}{\eta_0}$  est la viscosité relative  $\eta_r$

et :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Suivant la loi d'EINSTEIN, si l'on a affaire à une solution de molécules affectant la forme de sphères, *la viscosité est indépendante du degré de dispersion et dépend seulement du volume de la phase dissoute, c'est-à-dire de la concentration en volume.*

$$\eta_{sp} = 2,5 \frac{v}{V}.$$

$v$  = volume de la substance dissoute.

$V$  = volume total de la solution.

Si la molécule a une forme très dissymétrique, cette loi ne convient plus, en particulier si les molécules ont la forme de longues chaînes. *Pour des concentrations en poids égales de diverses substances analogues la viscosité augmente avec le poids moléculaire ; c'est-à-dire,*

dans le cas qui nous occupe, avec la longueur de la molécule. STAUDINGER a montré que pour les paraffines et toutes les molécules à chaînes longues qui en dérivent, on peut admettre une loi linéaire :

$$\eta_{sp} = K_m \cdot M \cdot c$$

ou :

$$\eta_{sp} = K_l \cdot L \cdot c$$

$L$  étant la longueur de la molécule.

$c$ , la concentration en poids.

On remarque alors que si l'on compare des corps de même type, par exemple toutes les paraffines,  $c$  sera proportionnel à la concentration en groupes  $\text{—CH}_2\text{—}$ . C'est ce que STAUDINGER appelle la « concentration en molécules primaires » ; disons, pour ne pas faire de confusion fâcheuse sur le mot molécule, la concentration en *groupes constitutifs*. Si donc, on a affaire à des substances de même type, telles que celles qui proviennent de la polymérisation à partir d'un même groupement constitutif, on voit que pour des concentrations en poids égales  $c$ , c'est-à-dire encore pour des concentrations en groupes constitutifs égales, on a la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  qui varie linéairement, suivant STAUDINGER, avec  $L$ , longueur de la molécule formée par l'enchaînement des groupes constitutifs. Cette loi de STAUDINGER est vraie pour les paraffines, les polyoxyméthylènes ; STAUDINGER affirme son extension au cas de la cellulose et à celui du caoutchouc. Mais dans ces cas elle semble donner des nombres beaucoup trop grands comparés à ceux déduits des méthodes chimiques de HAWORTH et HIRST. FIKENTSCHER et MARK [93] ont élaboré une formule qui cherche à mieux s'adapter aux mesures que celle de STAUDINGER. Si  $G$  est le poids de substance dissoute,  $V$  le volume total de solution,

$$Z = \frac{\eta}{\eta_0} = I + a \frac{G \cdot K' \cdot M^2}{V}$$

Cette formule est rappelée dans un exposé de M. MICHEL-JAFFARD [94] ainsi que l'énoncé des propositions essentielles qui ont servi de base de départ à FIKENTSCHER et MARK. MARK [95], dans une discussion sur la valeur des résultats acquis par les théories de la viscosité appliquées à la mesure du poids moléculaire, rappelle les formules auxquelles on arrive dans le cas de molécules très dissymétriques.

Si les particules sont petites et très allongées

$$\eta_{sp} = \frac{\nu}{V} \left[ 2,5 + \frac{1}{30} \left( \frac{l}{d} \right)^2 \right]$$

Si les particules sont grandes et très allongées :

$$\eta_{sp} = \frac{\nu}{V} \left[ \frac{1}{15} \left( \frac{l}{d} \right)^2 - \frac{1}{\text{Log}.N} \frac{2l}{d} - \frac{3}{2} \right]$$

Dans ces formules  $l$  = longueur des particules.

$d$  = diamètre des particules.

Toutes ces formules expriment que  $\eta_{sp}$  reste proportionnel à  $\nu/V$ , c'est-à-dire à la concentration. Mais  $\eta_{sp}$  croît toujours avec  $l/d$  plus rapidement que ne l'exige la simple proportionnalité.

Ces formules sont établies si l'on suppose les molécules allongées et rigides. Comparant les résultats expérimentaux relatifs à des chaînes de paraffine aux nombres déduits de ces formules, MARK conclut que les théories sont encore trop simples ; il faudrait tenir compte du fait que les molécules sont certainement repliées sur elles-mêmes à l'état liquide. Nous ne voulons pas entrer ici dans le détail de ces discussions, nous voulons seulement noter que le caractère commun à toutes les théories est qu'elles font diverses hypothèses sur la manière dont les molécules se comportent dans le milieu solvant, mais *toutes* supposent, comme STAUDINGER le dit explicitement, « qu'une condition essentielle pour la validité des lois « exprimées est que les mesures soient faites sur des solutions diluées, « de sorte que les molécules en longues chaînes soient isolées les unes « des autres ».

Pour se faire une image des conditions qui doivent être réalisées, les molécules doivent être libres les unes par rapport aux autres à la façon d'allumettes parfaitement polies et sèches. Si le bois est rugueux ou si les allumettes sont un peu empâtées de glu, même très diluée, la loi de STAUDINGER, de EISENSCHITZ, ou toute autre loi se trouve beaucoup trop simple pour interpréter les phénomènes.

En ce point de notre argumentation, nous voulons rappeler un travail de STEWART et EDWARDS. Ces auteurs, examinant des composés purs de structure moléculaire bien connue, ont cherché à relier la viscosité des liquides à la texture de ces liquides révélée par les

diagrammes de diffraction de rayons X [96]. STEWART et EDWARDS ont mesuré les viscosités de vingt-deux alcools octyliques et en ont fait les diagrammes de diffraction (rayonnement  $K_{\alpha}$  du molybdène). Ces diagrammes peuvent se décrire ainsi qu'il suit : Avec tous les alcools, on a un halo de diffraction dont le maximum est pour un angle d'environ 8 à 10°. Pour un angle plus petit, de 2 à 4°, on a un autre halo de diffraction dont l'intensité varie beaucoup suivant l'alcool considéré. Le diamètre du premier halo est en relation directe avec ce qu'on peut appeler la « largeur des molécules » ; cette grandeur apparaît comme une période décelable par la diffraction des rayons X, du fait que les molécules sont côte à côte. Le halo de petit diamètre, lui, ne peut s'expliquer, quand il est observé, que par une régularité de groupement dans la direction de la longueur des chaînes moléculaires.

L'examen comparé de l'intensité de ce halo dépendant de la longueur des molécules, et de la viscosité des liquides, montre que *ces deux grandeurs varient dans le même sens*. On a donc une corrélation entre *la viscosité du liquide et la perfection de groupement des molécules dans la direction de leur longueur*. Ainsi que le font remarquer STEWART et EDWARDS, ces résultats s'interprètent fort bien d'après la théorie de la viscosité donnée par ANDRADE [97]. On peut également les accorder avec les idées d'ORNSTEIN. Ces théories présentent le grand intérêt de considérer l'état liquide comme beaucoup plus voisin de l'état solide que de l'état gazeux. Dans les liquides il faut tenir compte de groupements, d'associations plus ou moins éphémères entre les molécules. Il est évident que ces associations dépendent fortement de la forme des molécules, de l'existence de groupements actifs caractérisant celles-ci. Il est évident que les molécules organiques formées de longues chaînes se grouperont d'autant mieux que les extrémités seront polaires (acides, alcools, etc...). Pour ces corps on observe le petit cercle caractéristique de la longueur des molécules ; alors que les paraffines passant à l'état liquide ont un diagramme qui ne présente plus aucun indice de leur longueur ; il ne reste que ce qui tient à leur distance latérale. STEWART et EDWARDS discutent de la même façon leurs résultats relatifs aux alcools octyliques : le diagramme de rayons X leur indique comment les groupes de molécules sont délimités suivant leur longueur.

Nous n'insisterons pas davantage sur le travail de STEWART et

EDWARDS, qui ne présente pas un intérêt direct pour les problèmes relatifs à la cellulose. Nous l'avons signalé parce qu'il nous semble un exemple type de travail où les auteurs ont cherché à mettre en parallèle des variations de viscosité et des données sur la structure intime des liquides. Il nous semble intéressant de retenir de ce travail surtout ceci : *La viscosité est avec grande certitude reliée étroitement au degré d'agglomération des molécules en groupements*. Ces groupements sont plus ou moins réguliers, plus ou moins éphémères et changeants, suivant la forme ou l'activité des molécules. Si nous reprenons l'image de tout à l'heure, le degré d'agglomération des allumettes agitées dans une grande boîte, comme sont les molécules sous l'effet de la chaleur, sera d'autant plus grand que ces allumettes seront plus rugueuses ou enduites de glu, les groupements actifs dans les molécules jouant le rôle des rugosités ou des points englués.

Etant données ces remarques, on peut penser que dans les solutions de cellulose, on réalise probablement très difficilement cet état idéal de dispersion des chaînes moléculaires, qui est nécessaire à l'application de lois telles que celles que nous avons brièvement rappelées, reliant la viscosité à la longueur des molécules.

*La viscosité est, entre autres choses, une fonction du degré d'agglomération en solution des macromolécules.*

Rappelons-nous que nous avons été forcés d'admettre une telle agglomération pour concevoir la formation de nos films à texture cristalline. Et ce qu'il nous semble fondamental de noter, c'est que *l'agglomération de nos molécules de cellulose dans les films se manifeste de la même façon que celle décrite par STEWART et EDWARDS, relativement aux molécules d'alcool*. STEWART et EDWARDS voient apparaître une régularité due à la longueur des molécules : dans nos films cellulotiques à grande cristallinité, ce qui se révèle, ce sont les anneaux de diffraction dépendant de la longueur des chaînons constituant les chaînes élémentaires (Anneaux  $\Gamma_3$  en particulier).

Ces remarques tendent à renforcer celles déjà formulées par MARK ainsi que les conclusions de la discussion entre BUCHNER, MARK, et STAUDINGER [98]. Il est encore un fait que nous signalons : toute théorie de la viscosité donne toujours pour  $M$ , poids moléculaire d'un dérivé cellulotique, un nombre trop grand : les remarques faites ici relativement à l'association des molécules justifient ce sens de l'écart.

Enfin, tout dernièrement, le travail de M<sup>me</sup> A. DOBRY, fait dans

le laboratoire de M. DUCLAUX, a mis en lumière d'une manière remarquable combien les phénomènes devenaient simples si l'on considérait ceux-ci pour des concentrations tendant vers zéro. Le coefficient  $R_0$  en particulier, défini par M<sup>me</sup> DOBRY par la relation [88]

$$R_0 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

devient une grandeur spécifique d'une nitrocellulose donnée, c'est-à-dire rigoureusement indépendant du solvant dans lequel on observe la viscosité. Pour des concentrations tendant vers zéro, les dérivés cellulosiques retrouveraient les propriétés des corps cristallisés ordinaires : en solutions diluées ils obéiraient encore aux lois des gaz parfaits.

### Pression osmotique.

Nous rappelons que la pression osmotique  $P$  est en relation avec le poids moléculaire  $M$  de la substance dissoute par la relation :

$$P = K. c/M$$

$c$  étant la concentration en poids.  $c/M$  est proportionnel au nombre de particules libres dans la solution.  $P$  est donc proportionnel au nombre de particules libres de corps dissous dans la solution. Cette formule, déduite des principes de la thermodynamique, et retrouvée à partir des hypothèses de la théorie cinétique des solutions diluées, s'applique à des molécules symétriques et dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de celles du solvant. L'expérience montre que, appliquée aux nitrocelluloses et aux acétocelluloses, cette formule semble donner des résultats satisfaisants. Il semble bien que les mesures de pression osmotique soient dépendantes de la longueur seule des chaînes. Il est en effet très frappant que l'accord soit réalisé entre les mesures de DUCLAUX, BUCHNER d'une part, et HAWORTH d'autre part ; les deux premiers auteurs mesurent des pressions osmotiques ; le dernier arrive par des méthodes purement chimiques à déterminer le poids moléculaire de la cellulose. (On parle quelquefois de doutes relativement aux mesures de pression osmotique. Suivant DUCLAUX  $P$  varierait trop vite avec la concentration. BUCHNER discute les conditions de mesures qui permettent

d'éviter cette anomalie [99]. M<sup>me</sup> A. DOBRY a cependant retrouvé ces anomalies [88]. D'après les courbes tracées par M<sup>me</sup> DOBRY, on voit nettement combien peut être grande l'influence du solvant. Pour échapper à cette influence, il faut, comme dans les mesures de viscosité, se placer dans des conditions de dilution extrême. Nous ne voulons pas discuter ici les causes de la croissance anormale de  $P$  avec la concentration. Nous faisons cependant remarquer, avec M<sup>me</sup> DOBRY, que cette croissance est contradictoire, si l'on ne fait que cette hypothèse, avec l'idée d'associations de chaînes celluloseuses dans les solutions concentrées. Cette croissance de  $P$  avec la concentration serait donc en contradiction avec tout ce que nous avons supposé jusqu'ici sur la structure des solutions colloïdales de nitrocelluloses. Ces solutions, lorsqu'elles sont concentrées, nous donnaient des films de grande cristallinité. Tout en soulignant une contradiction, il convient cependant de croire que celle-ci n'est qu'apparente. Cette croyance est justifiée parfaitement, si l'on pense à la multiplicité de facteurs dont peuvent dépendre les courbes tracées par M<sup>me</sup> DOBRY, exprimant la viscosité et la pression osmotique de solutions celluloseuses en fonction de la concentration. Le facteur le plus important à dévoiler est le rôle du solvant. En ce point, nous pouvons faire remarquer, qu'au moins dans l'acétone, il ne saurait exister de molécule de nitrocellulose, seule et isolée, la particule ultime que l'on peut imaginer comme isolée est une chaîne de groupes  $C_6$  bordée de chaque côté de molécules d'acétone, à raison de 1 par groupe  $-NO_2$ . Ceci découle directement des résultats que M. DESMAROUX et moi-même, avons tirés de nos expériences. Cette idée de la particule, moléculaire nitrocellulose-acétone, est très différente de la particule solvatée qui avait fait l'objet de la théorie de K. MAYER, et que rappelle M<sup>me</sup> DOBRY. Nous croyons donc du plus grand intérêt une généralisation de travaux tels que celui de M. CHAMPETIER sur l'absorption de l'eau par la cellulose, ou que celui présenté dans le chapitre V du présent mémoire. L'union possible avec le solvant de molécules aussi actives que celle de la nitrocellulose, lorsqu'elles sont isolées, ne peut qu'être un facteur très important pour élucider les phénomènes que M<sup>me</sup> DOBRY a si clairement mis en évidence. Quand ces points seront acquis, seules, des théories plus précises et plus développées que celles qu'on a actuellement des propriétés mécaniques des solutions celluloseuses permettront de révéler le vrai rôle des

diverses associations moléculaires sur ces propriétés mécaniques. Signalons qu'un pas est tenté dans cette voie par les théories de WEISSENBERG.

Nous avons cru devoir rappeler avec quelque soin ces choses connues sur la détermination des poids moléculaires des composés cellulotiques. On a pu souligner avec plus d'insistance que, toujours, *les conditions de bonnes mesures de poids moléculaires sont d'avoir la certitude que les molécules sont séparées et indépendantes.*

Si on a cette certitude, on fera de bonnes déterminations de poids moléculaire par des mesures de pression osmotique : la théorie étant simple, au moins pour les solutions diluées à l'extrême. Pour déduire quelque chose des mesures de viscosité, il faudrait connaître une loi de variation. La loi de STAUDINGER est vraie pour les molécules allongées qui ne sont pas trop longues. D'autres lois cherchent une relation quand on a des complications supplémentaires (courbure des molécules en particulier).

Quoi qu'il en soit, on peut toujours garder, ainsi que le préconise M<sup>me</sup> DOBRY, les mesures de pression osmotique et les mesures de viscosité, à la limite de dilution des solutions, c'est-à-dire lorsque les molécules sont certainement complètement isolées les unes des autres comme des *grandeurs spécifiques* d'un échantillon de nitrocellulose.

D'une autre manière, M. BARBIÈRE, au Laboratoire central des Poudres, cherche à montrer que la viscosité et la pression osmotique d'une solution de nitrocellulose peuvent, si toutes les précautions sont prises, être interprétées comme des caractères moléculaires de la nitrocellulose. M. BARBIÈRE cherche à voir si étant donné le taux d'azote d'une nitrocellulose quelconque, *une valeur de la viscosité impose une valeur correspondante de la pression osmotique et inversement.* Si pour un certain taux d'azote, la viscosité et la pression osmotique se correspondent toujours pour toute nitrocellulose, les résultats de toutes les mesures conduisent bien à une caractéristique moléculaire. Si cette correspondance n'existe pas, c'est que, soit la pression osmotique, soit la viscosité, soit les deux grandeurs à la fois, dépendent de facteurs non spécifiques d'une nitrocellulose. Pratiquement, il est très facile d'avoir des nitrocelluloses ayant, par exemple même taux d'azote, et même viscosité. Pour cela, on part

d'un coton nitré à N %. Sur ce coton on fait les opérations suivantes :

1° On fractionne par précipitation suivant la méthode de Duclaux [100]. On a ainsi des fractions :

$$A B C \dots$$

On sait que ces fractions ont même taux d'azote que le coton initial mais qu'elles se différencient par des viscosités très différentes :

$$\begin{array}{c} K_A K_B K_C \dots \\ K_A > K_B > K_C > \dots \end{array}$$

(si les fractions  $A B C$  sont de solubilité croissante.)

2° En étudiant le traitement du coton initial à l'autoclave, il est facile de tracer une courbe des viscosités  $K$  en fonction du temps de traitement. On peut alors repérer les points correspondants aux viscosités  $K_A K_B K_C$  et faire subir à des échantillons du coton initial des traitements à l'autoclave conduisant à ces valeurs de  $K$ . On aura ainsi les échantillons :

$$a b c$$

caractérisés par les mêmes valeurs de la constante  $K$  que les échantillons

$$A B C$$

La question qui se pose est de savoir si les pressions osmotiques des échantillons  $a b c \dots$  seront respectivement égales à celles des échantillons  $A B C \dots$ . Aucune expérience faite jusqu'à ce jour ne permet de répondre à une telle question.

Dans une telle question, on conçoit que le contrôle de la dispersion des molécules doive être d'un grand secours. Dans le travail actuellement en cours, M. BARBIÈRE pense utiliser les diagrammes de rayons X pour ce contrôle nécessaire.

Pour cela, on fait un film en évaporant lentement la solution sur de l'acide sulfurique à température ordinaire, et on fait un diagramme de diffraction du film. C'est un moyen peu précis, peu commode, mais il peut certainement donner des indications.

De telles études sur la mesure du poids moléculaire des nitrocelluloses compléteront par certains côtés, les travaux de GRARD sur le passage à l'autoclave [101] et celui Duclaux et BARBIÈRE sur les fractionnements.

## RESUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

---

Dans la première partie de ce travail, nous avons fait un exposé général sur les corps polymères. Nous avons montré comment se présentent ces corps du point de vue chimique. Nous avons ensuite rappelé ce qu'on avait pu vérifier de la structure moléculaire postulée par les chimistes. On a montré que les caractères essentiels des corps polymères sont en relation immédiate avec la grande dissymétrie des molécules formées de chaînes (ces chaînes sont, on le rappelle, libres ou reliées entre elles pour former des complexes). Nous avons enfin cherché à nous représenter les caractères des réactions sur les corps polymères. Nous avons rappelé que très souvent, au cours de ces réactions le schéma général des structures se conserve. Le processus de ces réactions est encore trop peu connu pour qu'on ait pu avancer les principes généraux suivant lesquels se font les réactions « topochimiques ». On a cependant pu dégager les grands traits caractéristiques de ces réactions. Nous nous sommes attachés ensuite à étudier en détail deux réactions topochimiques particulières : la nitration de la cellulose, et l'action de l'acétone sur les nitrocelluloses.

Nous avons montré comment on retrouvait des invariants dans les structures des dérivés successifs que nous avons rencontrés. Nous avons cherché à établir des relations entre les éléments variables de ces structures ; afin de coordonner plus commodément toutes ces relations nous avons imaginé un schéma pour les nitrocelluloses.

Du point de vue thermodynamique, et chimique, ce qui caractérise la nitration de la cellulose, c'est l'absence totale de caractères marquant la formation de composés définis. La surface de nitration est parfaitement continue, en d'autres termes, le taux d'azote d'une nitrocellulose dépend d'une manière continue de la composition du

bain. A ces caractères chimiques, correspond parfaitement une évolution continue de la structure des fibres avec le taux d'azote.

L'absorption de l'acétone par les fibres de nitro-cellulose se présente également comme un phénomène sans discontinuité. L'évolution de la structure des fibres confirme ces caractères. Le point précis où se fait la « gélatinisation », c'est-à-dire l'effondrement de toute structure cristalline, apparaît comme une conséquence simple de la structure de la matière. En d'autres termes, la plastification de la nitrocellulose par la vapeur d'acétone nous est apparue comme la conséquence d'une modification intra-cristalline.

On a montré que ces deux réactions : nitration de la cellulose et action de l'acétone sur la nitrocellulose, étaient des types de « réactions topochimiques ». La structure fibreuse est conservée ; les réactions se font au sein même des cristallites, sans déranger leur structure ; on voit seulement quelques éléments qui varient. Tout se passe comme si on avait affaire à des solutions solides dans le réseau cristallin. Dans la nitration de la cellulose, les groupes  $\text{—NO}_2$  entrent dans le cadre spatial constitué par les chaînes moléculaires ; dans le cas de l'action de l'acétone sur les fibres nitrées, ce sont les molécules d'acétone elles-mêmes, qui sont en solution dans le réseau élargi de la nitrocellulose.

On a montré la possibilité de la continuité de l'introduction de groupes ou de molécules dans le réseau cristallin d'un corps tel que la cellulose.

C'est ce qui confère aux réactions « topochimiques », qui se passent dans le sein même d'un édifice moléculaire, *des caractères de solutions solides*. Et cela nous a conduit à montrer l'analogie de ces réactions avec l'isomorphisme entre des édifices moléculaires ayant un schéma général de structure très dissymétrique.

Nous avons, souligné dans la première partie de notre travail, l'isomorphisme qui existait entre les dérivés paraffiniques, les graisses en particulier ; nous avons insisté partout où l'occasion s'est présentée entre l'identité de notre travail sur la nitrocellulose et celui mené parallèlement, par W. T. ASTBURY, sur les protéides.

Si l'on se rappelle que ces corps formés par la polymérisation de groupements simples, proviennent presque tous des êtres vivants, on peut penser que ces réactions topochimiques et ces relations d'isomorphisme jouent un rôle de premier plan dans tous les phénomènes

d'assimilation chez les êtres vivants ou dans les échanges dont sont le siège les tissus qu'on appelle « vivants ».

La nitration de la cellulose, ou la gélatinisation des fibres nitrées par l'acétone, l'hydrolyse des chaînes protéïdes étudiée par ASTBURY peuvent être regardées comme des types les plus simples des réactions d'échange qui se passent dans les tissus vivants. Ces tissus croissent et se détruisent par des processus de réaction topochimique. Ces phénomènes de croissance et de destruction sont des modifications qui se produisent dans le sein d'un cadre structural qui reste invariable ou qui change très peu. Quand il y a changement de cadre structural, ce changement est si petit ou si particulier que l'on a toujours des relations d'isomorphisme entré les édifices moléculaires successifs. Pour être convaincu de ces propositions, il suffit de penser aux très belles observations de BALLS sur la croissance d'une fibre de coton.

Ainsi se rattache aux caractères structuraux des édifices moléculaires, ce qui fait le caractère essentiel des phénomènes vivants : à savoir ce caractère d'évolution sans à-coup.

La vie n'apparaît alors que comme un ensemble de réactions topochimiques présentées par des édifices moléculaires particulièrement complexes. Grâce aux possibilités infinies de réactions topochimiques, la vie serait à la complexité de quelques édifices moléculaires particuliers ce que le pouvoir rotatoire est à l'existence d'un axe hélicoïdal dans un ensemble d'atomes formant un cristal actif.

Et le problème s'élargit encore si l'on considère que ces réactions topochimiques ne sont pas le propre d'édifices moléculaires organiques. Ce qu'on peut appeler la « chimie des silicates », a trouvé depuis quelques années un développement extraordinaire grâce à la systématique introduite par W. L. BRAGG et ses élèves. La chimie des silicates est celle du groupement  $(SiO_4)^{--}$ , un peu comme la chimie du carbone est celle du groupe  $(CH_4)^0$ . Il existe des chaînes de groupes  $(SiO_3)$  (pyroxènes) ou de groupes  $(Si_2O_6)$  (amphiboles) exactement comme il existe des chaînes de  $-CH_2-$  ou de reste glucose.

Dans les silicates, on trouve des édifices moléculaires très peu compacts dans lesquels peuvent s'insérer différentes molécules d'une manière continue entre certaines limites. Ce sont les zéolithes. L'absorption de l'eau par certaines zéolithes comme la chabasie nous

fournit le modèle de ce que peut être, d'après CHAMPETIER, l'absorption de l'eau dans la cellulose : le réseau cristallin reste inchangé ; certaines autres zéolithes absorbent l'eau exactement comme la nitrocellulose absorbe l'acétone (la heulandite par exemple). L'eau s'introduisant dans la matière déforme le cadre structural entre certaines limites, seulement dans des directions très définies et d'une manière continue.

Il peut y avoir un intérêt particulier à penser que cette chimie très complexe des corps à l'état solide appartient surtout au carbone et au silicium, éléments de la quatrième colonne de la table périodique des éléments. Mais le problème des réactions topochimiques ne s'étend pas seulement à la chimie du carbone et du silicium. Il devient encore plus important si l'on pense que la chimie des phosphates est très analogue à celle des silicates. Un assemblage de certains atomes (les atomes d'oxygène très probablement) forme un certain motif ; celui-ci par les opérations de symétrie et de répétition propres à un cristal, donne un édifice cristallin. Cet édifice reste immuable ou très peu modifié au cours de certaines réactions ; celles-ci n'ont pour rôle que d'insérer dans l'édifice des éléments nouveaux ou de remplacer certains atomes ou groupes d'atomes par d'autres.

D'après les recherches faites ces dernières années, le groupe des apatites se présente avec de tels caractères. Les apatites fluorées et halogénées, l'hydroxyapatite les phosphocarbonates de calcium sont tous des édifices isomorphes dans lesquels on voit le groupe  $(F_2)^{-}$  être remplacé par  $(OH)_2^{-}$  ou par  $(CO_3)^{-}$ . L'intérêt de la chimie des phosphates se retrouve, considérablement accru si l'on pense que ces corps jouent un rôle très important dans les êtres vivants. (Tous les lipides solubles sont des éthers de l'acide phosphorique, toutes les charpentes (squelettes) sont en partie formés de phosphocarbonates). Par ce côté l'étude des phosphates peut donc être considérée comme jetant des ponts entre celle des silicates, la chimie dite minérale, et la chimie biologique.

Le caractère commun de toutes ces études est qu'elles se ramènent à des recherches sur des réactions topochimiques.

Nous avons souligné que de telles recherches ne sauraient plus se limiter à des constatations dans le domaine de la thermodynamique ou de la physicochimie. Les examens de structures, toutes les fois où ils peuvent être faits, doivent apporter des résultats sur la topo-

graphie des changements qui surviennent : ils doivent permettre de localiser les points où se sont effectuées les altérations.

Si on parle ainsi devant un biologiste, celui-ci répliquera que les composés auxquels il a affaire sont infiniment plus compliqués que la cellulose, les protéides morts tels que les cheveux, la soie, et ne se présentent pas cristallisés comme les silicates. C'est vrai, mais si quelque étude précise, rationnelle sur la chaîne protéide type qu'est la fibroïne de la soie met en évidence, grâce à la possibilité de suivre les changements survenant dans l'espace, le mécanisme de l'action d'un certain réactif, ne pourra-t-on pas généraliser et penser que ce mécanisme est celui de toute attaque de ce réactif sur un complexe protéidique ?

C'est ainsi un problème précis et fondamental en biologie que l'on retrouve pour conclure.

\* \* \*

Un champ d'étude immense est ainsi ouvert. Il l'a été grâce aux travaux de MEYER et MARK, suivi de près par ceux de W. T. ASTBURY.

Dans ce travail, je n'ai fait que suivre pas à pas la voie tracée par ces Maîtres.

Je dois exprimer à M. le Professeur MARK et à M. le Professeur ASTBURY, toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu me donner de nombreux conseils, soit de vive voix, soit par lettres.

M. DESMAROUX, Inspecteur général des Poudres, Directeur du Laboratoire central des Poudres, a mis à ma disposition toutes ses connaissances sur la cellulose et ses dérivés. Je n'ai fait que continuer avec ses conseils, la longue étude qu'il avait lui-même entreprise sur la gélatinisation. Je n'ai fait qu'apporter à cette étude l'aide d'une méthode nouvelle. Les résultats acquis et rapportés dans ce mémoire sont avant tout le fruit de la combinaison des méthodes précises et rationnelles élaborées par M. DESMAROUX et des méthodes d'examen aux rayons X.

Les enregistrements photométriques reproduits dans ce travail ont été faits avec un microphotomètre enregistreur Zeiss mis obligeamment à notre disposition par la Société des Lignes Télégraphiques et Téléphoniques. Nous tenons à remercier l'Administration de cette Société et en particulier M. Paul GRAVIER.

M. KURYLENKO m'a aidé considérablement pour faire les diagrammes de rayons X ; du fait des temps de poses très longs que nécessitent l'obtention des diagrammes de rayons X, sans M. KURYLENKO, je n'aurais pas pu mener à bien mon travail.

Nous voulons dire aussi combien nous furent profitables les nombreuses discussions avec des camarades de laboratoire, nous pensons plus particulièrement à M. G. CHAMPETIER, et à M. GOLDSZTAUB.

L'aide matériel a été fourni par la Première Fondation Edmond de ROTHSCHILD, puis par le Comité scientifique des Poudres.

\* \* \*

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur URBAIN, Directeur du Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne, Président du Comité scientifique des Poudres.

M. le Professeur URBAIN, lorsque j'entrai dans son laboratoire me dit combien il pouvait être intéressant d'étudier les réactions chimiques se passant à l'état solide.

Le plus grand développement de la chimie a toujours été dans l'étude de ce qui se passe à l'état fluide. Dans l'état gazeux ou en solution, des molécules chimiques, ou des ions, sont isolés. Il n'en est plus de même lorsque des modifications se produisent au sein d'une masse qui reste avec tous les caractères d'une phase solide.

Les méthodes les plus directes pour étudier la chimie de la matière à l'état solide sont donc celles de la cristallographie ; en particulier celles qui permettent de pénétrer la structure intime des cristaux.

Au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, et auprès de M. le Professeur MAUGUIN, j'ai trouvé toujours le meilleur accueil ; M. le Professeur MAUGUIN m'a toujours prodigué ses conseils et ses encouragements. Je voudrais lui dire ici, que la reconnaissance que je lui dois est celle d'un élève envers ses Maîtres.

M. le Professeur URBAIN a tenu à équiper son laboratoire de manière que l'on puisse aborder tout problème relatif à la structure d'une phase solide à laquelle peut conduire une étude chimique. M. le Professeur URBAIN m'a mis en main tous les moyens matériels dont il pouvait disposer.

Enfin ce qui me fut le plus précieux, ce fut l'enthousiasme que M. le Professeur URBAIN a communiqué à tous autour des problèmes

de structure que posent à chaque pas les études dites de « chimie pure ».

Mon désir, en terminant, est que ce travail sur une question particulière de « chimie de corps solide » puisse être considéré par M. le Professeur URBAIN comme un hommage de ma respectueuse et profonde reconnaissance.



## BIBLIOGRAPHIE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Pages du texte<br>où la réf.<br>est citée. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1. — <i>Structure des polyoxyméthylènes</i> .....<br>STAUDINGER JOHNER SIGNER MIE HENGSTENBERG, Z. Phys.<br>Chem., 1927, 12 <sup>e</sup> , 425.                                                                                                                                                                                                   | 9, 35                                      |
| 2. — <i>Exposé général sur les sucres</i> .....<br>HAWORTH, « Sugars », London, Edwards Arnold & Co, 1929.                                                                                                                                                                                                                                        | 12                                         |
| 3. — <i>Exposé général</i> .....<br>G. CHAMPETIER, « La structure de la cellulose dans ses rap-<br>ports avec la constitution des sucres ». Hermann, Paris, 1933.                                                                                                                                                                                 | 12                                         |
| 4. — <i>Fixation de la soude et de l'eau sur la cellulose</i> .....<br>G. CHAMPETIER, Thèse Paris, 1933. Ann. de Chimie, 1933, 20, 5.                                                                                                                                                                                                             | 18, 50                                     |
| 5. — <i>Complexe cuivrique de la cellulose</i> .....<br>Hess et Hess et MESMER, Ann. der Chem., 1923, 435, 7 ; 1925,<br>444, 287 ; Z. Phys. Chem., 1927, 126, 369. « Die Chemie der<br>Cellulose », 1928, p. 296. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, mai 1929,<br>n° 5, 489.<br>Mc. CILLAVRY, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1929, 48, 18 ; mai<br>1929, 492. | 18                                         |
| 6. — <i>Fixation d'azote par les polysaccharides en présence de phényl-<br/>hydrazine</i> .....<br>MACHEMER et BERGMAN, Ber., 1930, 63, 316.<br>C. J. STAUD et GRAY, Ind. Eng. Chem. Analyt., 1929, 1, 80 ;<br>1929, 11, 2281.                                                                                                                    | 19                                         |
| 7. — <i>Détermination de la longueur de la chaîne moléculaire dans la cellu-<br/>lose, l'amidon, etc</i> .....<br>HAWORTH et HIRST, Nature, 1932, 129, 365 ; Trans. Far. Soc.,<br>1933, 29, 14.                                                                                                                                                   | 19, 66, 160                                |
| 8. — <i>Exposé d'ensemble sur la cellulose</i> .....<br>G. CHAMPETIER, Bull. Soc. Chim. de France, 1934, 5 <sup>e</sup> série,<br>7, 613.                                                                                                                                                                                                         | 19, 49                                     |
| 9. — <i>Méthodes cryoscopiques de détermination du poids moléculaire de<br/>la cellulose</i> .....<br>Hess, Ber., n° 2, 5 février 1930, 518.                                                                                                                                                                                                      | 20                                         |
| 10, 11 et 12. — <i>Structure des molécules de protéides (Point de vue chimi-<br/>que)</i> .....<br>E. FISHER, « Untersuchungen über Aminosäuren, Polypep-<br>tide und Proteine », 1899-1906 (Edition J. Springer, Berlin) ;<br>vol. I, 1906 ; vol. II, 1923.                                                                                      | 22                                         |

- R. H. A. PLIMMER, « The chemical constitution of the proteins » (Longmans).
- D. JORDAN LLOYD, « The chemistry of proteins » (Chambers).
13. — *Sur le poids moléculaire des protéides* ..... 27  
W. T. ASTBURY, H. J. WOOD, *Nature*, London, 2 mai 1931.
14. — *Propriétés électriques des solutions de protéides* ..... 29  
R. AUDUBERT, « Propriétés électrochimiques des Protéines ». Hermann, Paris, 1935.
15. — *Ouvrage d'ordre général sur la structure des fibres textiles* ..... 26  
W. T. ASTBURY, « Fundamentals of fibre structure » (Oxford University Press), 1933.
16. — *Mémoires sur la structure des paraffines* ..... 33  
MÜLLER, *Proc. Roy. Soc. London*, 1927, *111*, 542 ; 1928, *120*, 437 ; 1929, *124*, 317.
- 17, 18. — *Pseudo-périodes dans la structure des paraffines* ..... 33, 34  
DE BOER, *Nature*, London, 1927, *119*, 50 et 634.  
HENGSTENBERG, *Z. Krist.*, 1928, *67*, 583.
19. — *Mémoires sur l'isomorphisme des paraffines, et des acides gras à chaînes normales* ..... 33, 45  
F. FRANCIS PIPER MALKIN, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1930, *128*, 214.  
PIPER (HIBNALL, etc...), *The biochemical Journal*, 1931, *25*, 2072.
- 20, 21. — *Structure des polyoxyméthylènes* ..... 35  
MIE et HENGSTENBERG, *Ann. der Phys.*, 1927, *84*, 245.  
E. OTT, *Helv. Chim. Acta*, 1928, *2*, 300.
- 22, 23. — *Premiers essais de détermination des structures de la cellulose*. 37, 57  
ZIGMONDI, *Koll. Chem.*, 3 Auf., 1920, 408.  
HERZOG et JANCKE, *Ber.*, 1920, *53*, 2162 ; *Z. Phys.*, 1920, *3*, 196.
- 24, 25. — *Structure de la cellulose* ..... 37, 49, 58  
MEYER et MARK, *Ber.*, 1928, *61*, 593 ; *Z. Phys. Chem. (B)*, 1929, *2*, 115.
- 26, 27. — *Croissance des fibres de coton* ..... 39, 46, 51  
W. L. BALLS et W. L. BALLS et HANCOCK, « Studies in quality of cotton », *Proc. Roy. Soc. London*, 1922, *93*, 426 ; (B), 1923, *95*, 72 ; 1926, *695*, 130.
- 28, 29. — *Etirage du caoutchouc* ..... 40  
KATZ, *Chem. Zeit.*, 1925, *48*, 353 ; 1927, *51*, 381.
30. — *Structure du caoutchouc* ..... 40  
MEYER et MARK, *Ber.*, 1928, *61*, 1939.
31. — *Etirage du caoutchouc artificiel* ..... 41, 46  
MARK, « Die Röntgen technik in die Materialprüfung ». Eggert et Schiebold (Ak. Verlag Ges. Leipzig, 1930), p. 112.
32. — *Etirage du chloroprène* ..... 41, 46  
W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, *53*, 4203.

33. — *Fibroïne de la soie (Structure)* ..... 41  
 BRILT, Ann. der Chem., 1923, 434, 204.  
 HERZOG et JANCKE, Z. Phys. Chem., 1929, 52, 755.  
 KRATKY et KRATKY et KURYAMA, Z. Phys. Chem. (B), 1929, 5,  
 297 ; 11, 363.  
 MEYER et MARK, Ber., 1928, 61, 1932.
- 34, 35. — *Structures des protéines déterminées par les rayons X.* 24, 42, 46, 83  
 W. T. ASTBURY, W. T. ASTBURY et A. STREET ; W. T. AST-  
 BURY et H. J. WOODS, Trans. Far. Soc., 1933, 29, 193 ; Koll. Z.  
 1934, 69, 340 ; Ann. Rep. Chem. Soc., 28 ; Phil. Trans. Roy.  
 Soc. (A), 1931, 230, 75 ; 1933, 232, 333.
36. — *Réseau de la cellulose* ..... 58, 70, 82  
 A. ANDRESS, Z. Phys. Chem. (B), 1929, 2, 380.
37. — *Réseau de la cellulose mercerisée* ..... 61, 70, 82  
 A. ANDRESS, Z. Phys. Chem. (B), 1929, 4, 190.
38. — *Structure du mannose* ..... 61  
 TH. C. MARWICK, Proc. Roy. Soc. London, 1931 (1), 131, 621.
39. — *Structure de l'arabinose et du xylose* ..... 62  
 E. G. COX, J. Chem. Soc. London, 1931, 2313.
40. — *Structure du mannoside méthylé- $\alpha$*  ..... 62  
 COX et GOODWIN, J. Chem. Soc. London, 1932, 1844.
41. — *Structure du glucose, du cellobiose et du fructose* ..... 62  
 MARK et HENGSTENBERG, Z. Krist., 1929, 72, 301.
42. — *Structures des sucres* ..... 62  
 ASTBURY et MARWICK, Nature, London, 1931, 62, 127.
- 43, 44. — *Structure de l'acide ascorbique* ..... 63  
 COX, Nature, London, 1932, 130, 205.  
 HERBERT, HIRST, PERCEVAL, REYNOLDS, SMITH, J. Chem.  
 Soc., sept. 1933, oct. 1933.
45. — *Détermination des structures cristallines complexes* ..... 65  
 W. L. BRAGG et J. WEST, Z. Krist., 1928, 69, 118.
46. — *Comparaison des réseaux de la cellulose native et de la cellulose  
 mercerisée* ..... 66  
 ASTBURY, Nature, London, 1931, 127, 12.
47. — *Composé de Knecht* ..... 70  
 A. ANDRESS, Z. Phys. Chem. (A), 1928, 136, 279.
48. — *Composé d'addition entre la nitrocellulose et l'acide perchlorique* .. 70  
 A. ANDRESS et L. REINHART, Z. Phys. Chem. (A), 1930, 151,  
 426.
49. — *Sur les diaminocelluloses.* ..... 70, 71, 87  
 K. HESS et C. TROGUS, Z. Phys. Chem. (B), 1931, 14, 387.
- 50, 51. — *Sur la méthylcellulose* ..... 70  
 MARK et VON SUSICH, Z. Phys. Chem. (B), 1930, 9, 157.  
 K. HESS, C. TROGUS, Z. Phys. Chem. (B), 1929, 4, 321 ; 1930,  
 9, 160.
52. — *Alcali-celluloses* ..... 70, 71  
 G. VON SUSICH, W. WOLF, Z. Phys. Chem. (B), 1930, 8, 221.

53. — *Ethers de la cellulose et des acides gras* ..... 71  
J. J. TRILLAT, J. de Phys. et le Radium, 1934, sér. VII, 5, 207.
54. — *Hydratation des nitrocelluloses* ..... 51  
DEMOUGIN, Mém. des Poudres, 1932-33, 25, 287.
- 55, 56. — *Premier diagramme des nitrocelluloses* ..... 72, 76, 92  
HERZOG et NARAY-SZABO, Z. Phys. Chem., 1927, 130, 616.  
VON SUSICH et NARAY-SZABO, Z. Phys. Chem., 1928, 134, 264.
57. — *Périodes le long de l'axe de fibre des dérivés cellulositiques* ..... 73  
K. HESS, C. TROGUS, Z. Phys. Chem., 1931, 385.
58. — *Etudes sur des cotons nitrés* ..... 73  
J. J. TRILLAT, J. Phys. et le Radium, octobre 1930, 1, 340.
59. — *Etudes sur des ramies nitrées* ..... 73, 76  
F. D. MILES, CRAIK, J. Phys. Chem., 1930, 34, 2607.
- 60, 61. — *Traitement des fibres de ramie* ..... 75  
BRISAUD, C. R. du XIV<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle, 1935, Paris.  
CARTER et NORTON, Ind. and Eng. Chem., 2a, 1162.
62. — *Très bons diagrammes de nitrocelluloses* ..... 76, 105  
HESS, C. TROGUS, Z. Phys. Chem., 1931, 12, 268.
- 63, 64, 65, 66, 67. — *Tracé de la surface de nitration* ..... 77  
SAPOJNIKOW, Z. Ges. Schis. und Spreng., 1909, 4, 441-462.  
BERL, BERKENFELD, Z. angew. Chem., 1928, 41, 130.  
F. D. MILES, M. MILBOURN, J. Phys. Chem., 1930, 34, 2578.  
DEMOUGIN, Mémor. des Poudres, 1928, 23, 262.  
VENIN, BURLOT, LÉCORCHÉ, Poudres et Explosifs, Béranger, Paris, 1932.
68. — *Réseaux polaires* ..... 100  
Ch. MAUGUIN, Bull. Soc. Minéralogie, 1926, 48.
69. — *Nitration de la cellulose à 14,14 % N* ..... 108  
BOUCHONNET, M<sup>lle</sup> PETITPAS, F. TROMBE, C. R., 1933, 197, 63.
- 70, 71. — *Examen des cotons nitrés au microscope polarisant* ..... 112  
TISSOT, Mémorial des Poudres, 1926, 22, 31.  
K. HESS, Chemie der Cellulose, Leipzig, 1928, 360.
72. — *Fusion des paraffines à longues chaînes* ..... 115, 143  
MÜLLER, Proc. Roy. Soc. London (A), 1930, 127, 417 ; 1932, 138, 514.
73. — *Sur l'acide graphitique et le gonflement du graphite* ..... 115  
U. HOFFMANN et FRENZEL, Ber., 1930, 63, 1248.
74. — *Sur la structure des anthracites* ..... 115  
P. CORRIEZ, C. R., 1934, 199, 410.
- 75, 76. — *Etudes thermodynamiques de l'absorption de l'acétone par les nitrocelluloses* ..... 119  
JENKINS, BENNET, RUBINSTEIN, J. Phys. Chem., 1930, 34, 2318 et 2330.  
BAIN, GOOD, BAKER, etc., Trans. Far. Soc., 1933, 29, 1086.

- 77, 78. — *Etudes rœntgénographiques de l'action de l'acétone sur les nitrocelluloses* ..... 119, 138  
J. J. TRILLAT, J. de Phys. et le Radium, 1930, 7<sup>e</sup> série, 1, 340.  
HESS, TROGUS, TOMONARI, Z. Phys. Chem., 1932, 16, 351.
79. — *Nouvelle étude thermodynamique de l'absorption de l'acétone*.... 120  
J. DESMAROUX, C. R., 1934, 199, 148.
80. — *Définition de l'activité* ..... 121  
LEWIS et RANDALL, Thermodynamics (5), p. 257.
- 81, 82, 83. — *Action de l'eau sur la solubilité des nitrocelluloses* ..... 139  
Mém. des Poudres, 1921, 18, 168.  
DUCLAUX et BARBIÈRE, J. Chim. Phys., 1931, 28, 313.  
MILES, Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1934.
84. — *Définition de la lubrification par onctuosité pure* ..... 146  
Paul WOOD, Contribution à l'Étude du graissage. Onctuosité. Influence moléculaire. Delagrave, 1926.
85. — *Gonflement du caoutchouc* ..... 148  
BARY, J. Chim. Phys., 1912, 10, 439.
86. — *Propriétés mécaniques des fibres de laine* ..... 148  
WOOD, SPEAKMAN, Proc. Roy. Soc. London (A), 1931, 132, 167.  
W. T. ASTBURY et WOODS, Nature, 13 décembre 1930.
87. — *Structure des films de nitrocellulose* ..... 152, 163  
J. J. TRILLAT, J. de Phys. et le Radium, février 1931, 7<sup>e</sup> série, 11, 65 ; Trans. Far. Soc., 1933, 29, 85 ; J. Chim. Phys., 1934, 31, 126.
88. — *Mesures du poids moléculaire des nitrocelluloses* ..... 177  
M<sup>me</sup> DOBRY, J. Chim. Phys., 1933, 30, 213 ; 1935, 32, 46 ; 1935, 32, 50.
89. — *Recuit de films celluloseux* ..... 164  
J. DESMAROUX et M. MATHIEU, C. R., 1930, 191, 786.
90. — *Structures des protéides amorphes ; action de l'humidité* ..... 168  
W. T. ASTBURY et R. LOMAX, J. of the Chem. Soc. June 1935, 846.
- 91, 92. — *Viscosité des solutions celluloseux* ..... 172  
DUCLAUX et WOLLMAN, Bull. Soc. Chim., 1920, 27, 414.  
STAUDINGER, Trans. Far. Soc., 1933, 29, 18.
- 93, 94, 95. — *Formules reliant la viscosité au poids moléculaire* ..... 173  
FIKENTSCHER et MARK, Koll. Z., 1929, 49, 135.  
MICHEL-JAFFARD, Chimie et Industrie, 1934, 31, 768.  
MARK, Chimie et Industrie, 1934, 31, 788.
96. — *Essai de corrélation entre les viscosités et les diagrammes de rayons X* ..... 175  
STEWART et EDWARDS, Phys. Rev., 1931, 38, 1575.
97. — *Nouvelle théorie de la viscosité* ..... 175  
ANDRADE, Phil. Mag., 1934, sér. 7, 27, 497 et 698.
98. — *Discussion sur les formules donnant la viscosité en fonction du poids moléculaire* ..... 176  
STAUNDIGER, MARK, BUCHNER, etc., Trans. Far. Soc., 1933, 19, 29.

99. — *Discussion des résultats de Duclaux* ..... 178  
BUCHNER, Trans. Faraday Soc., 1933, 19, 32.
100. — *Méthodes de fractionnement des nitrocelluloses* ..... 180  
J. DUCLAUX et J. BARBIÈRE, Bull. Soc. Chim. de France, 1933,  
4<sup>e</sup>, 53, 564.  
J. DUCLAUX et WOLLMANN, Bull. Soc. Chim. de France, 1920,  
27, 414.
101. — *Pression osmotique des nitrocelluloses passées à l'autoclave* .... 180  
GRARD, C. R., 1933, 196, 773.
- 102-103. — *Structure des nitrocelluloses à l'aide de la diffraction des  
électrons* ..... 167, 168  
J.-J. TRILLAT, C. R., 1934, 198, 1025 ; 1935, 200, 1466.



## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté :

### Méthodes optiques pour l'étude de la Structure moléculaire

Vu et approuvé :

*Paris, le 13 juillet 1935.*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



